

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



COMBUSTIÓN DE CARBÓN CON CAPTURA DE
CO₂ USANDO ILMENITA COMO
TRANSPORTADOR DE OXÍGENO

CHEMICAL-LOOPING COMBUSTION OF COAL USING
ILMENITE AS OXYGEN-CARRIER

TESIS DOCTORAL - PhD

Ana Cuadrat Fernández

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



COMBUSTIÓN DE CARBÓN CON CAPTURA DE CO₂ USANDO ILMENITA COMO TRANSPORTADOR DE OXÍGENO

Memoria presentada en el Departamento de
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza para
optar al grado de Doctor por:

Ana Cuadrat Fernández

Enero 2012

Directores:

Juan Adánez Elorza

Alberto Abad Secades

Combustión de carbón con captura de CO₂ usando ilmenita como transportador de oxígeno

Ana Cuadrat, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC)

Resumen

La combustión con transportadores sólidos de oxígeno o Chemical-Looping Combustion, (CLC) es una tecnología de combustión con captura inherente del gas de efecto invernadero CO₂. Debido al bajo coste de captura de CO₂ que posee es una tecnología prometedora para centrales térmicas de combustibles fósiles. En CLC el oxígeno del aire se transfiere al combustible con un transportador sólido de oxígeno que circula entre dos reactores de lecho fluidizado: el reactor de reducción y el de oxidación. Así se evita el contacto directo entre el aire y el combustible y se obtiene CO₂ en una corriente separada del N₂ del aire. En la aplicación de CLC para combustibles sólidos, el transportador oxida a los productos de la gasificación, la cual puede realizarse fuera o dentro del sistema CLC. El proceso en el cual la gasificación se produce dentro del reactor de reducción se denomina CLC con gasificación in-situ, iG-CLC. El transportador de oxígeno reducido se lleva al reactor de oxidación donde se re-oxida con aire, estando listo para un nuevo ciclo. La eficacia de captura de CO₂ depende de la gasificación de residuo carbonoso o char.

Este estudio se basa en el desarrollo y análisis de la viabilidad del proceso iG-CLC para combustibles sólidos usando ilmenita como transportador de oxígeno. La ilmenita, un mineral natural compuesto de FeTiO₃, es un material de bajo coste y prometedor para su uso a gran escala en CLC.

La eficacia de la ilmenita en la tecnología iG-CLC para combustibles sólidos se estudió a distintas escalas. Se analizó la reactividad de la ilmenita con CH₄, H₂ y CO como los principales productos de la desvolatilización y gasificación de carbón. Se realizaron experimentos bajo diferentes temperaturas y concentraciones de gas en condiciones bien definidas en termobalanza y en un reactor discontinuo de lecho fluidizado. Aunque

inicialmente la ilmenita presenta una reactividad baja, se encontró que sufre un proceso de activación en su velocidad de reacción, cuyo valor final es adecuado para su uso en iG-CLC. Se estudiaron los cambios físicos y químicos de la ilmenita después de muchos ciclos redox, así como su comportamiento fluidodinámico en lecho fluidizado. No se encontraron problemas de aglomeración y presentaba velocidades de atrición adecuadas. Se estudió el proceso de gasificación en presencia de las partículas de ilmenita en reactor fluidizado discontinuo a varias temperaturas y mezclas $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ como agentes gasificantes. Además se encontró que la velocidad de gasificación aumenta en presencia del transportador de oxígeno.

Se estudió la eficacia del proceso iG-CLC con diferentes carbones desde lignito hasta antracita en sendas plantas de 500 W_t y 10 kW_t , en los que se variaron diferentes parámetros de operación. Se hicieron experimentos variando la temperatura del reactor de reducción, el tamaño de partícula de carbón, la velocidad de recirculación de sólidos, la alimentación de carbón y el flujo y tipo de agente gasificante. Se encontraron gases sin convertir (H_2 y CO) a la salida del reactor de reducción. Se determinó que dichos gases proceden de la materia volátil, porque tienen mal contacto con las partículas de transportador de oxígeno en el lecho fluidizado. Para conseguir capturas de CO_2 elevadas es necesario trabajar a temperaturas altas, preferiblemente por encima de 950°C , y tener suficiente tiempo de residencia en el reactor de reducción para aumentar la conversión de char en la gasificación. Es preferible usar H_2O como agente gasificante para aumentar la conversión de char con la mayor parte de los carbones, pero es admisible utilizar algo de CO_2 , dependiendo de la velocidad de gasificación con CO_2 del combustible empleado.

Se comprobó la viabilidad de la aplicación de la tecnología iG-CLC con carbones de diferentes rangos. Se estudió el efecto del tipo y las características del combustible sólido. Se vieron grandes diferencias en la captura de CO_2 en función del tipo de carbón. Se encontró que se obtienen mayores capturas de CO_2 para carbones de menor rango, porque son más reactivos y se gasifican más rápido. A 900°C y con un tiempo medio de residencia de sólidos de 14.4 minutos y usando vapor como agente gasificante, las capturas de CO_2 fueron de 90% para lignito, 48% para carbón bituminoso colombiano, 54% para carbón bituminoso sudafricano y 29% para antracita. Las eficacias de combustión correspondientes

en el reactor de reducción estaban en todos los casos por encima del 70%; y a 950°C con carbón bituminoso colombiano se alcanzó una eficacia de combustión del 95% con un inventario de ilmenita de 3100 kg/MW_t. Para todos los tipos de combustibles sólidos la eficacia de combustión aumenta cuando se trabaja a temperaturas e inventarios altos. Además se observó una ligera mejora en la conversión de gas tras la adición de caliza en el lecho, que puede explicarse por un efecto catalizador del equilibrio Water-Gas Shift por parte de la caliza.

Para optimizar el proceso iG-CLC, se desarrolló un modelo simplificado basado en balances de masa y las cinéticas de reacción implicadas. Para ello, se determinó la cinética de reacción para las principales reacciones de reducción y oxidación. Además, se determinó la cinética de gasificación del char del carbón bituminoso “El Cerrejón”. Se analizó la eficacia del proceso iG-CLC considerando el carbón bituminoso “El Cerrejón” en función de los principales parámetros de operación. Se encontró que es muy beneficioso aumentar el inventario de sólidos hasta 1000-2000 kg/MW_t, pero que un mayor incremento no da una mejora relevante. Debido a la baja velocidad de gasificación, para conseguir altas capturas de CO₂; se debería añadir un sistema de separación de carbono que separase char sin convertir y lo retornase al reactor de reducción. Se encontró que tener un sistema de separación de carbono eficiente es determinante para el proceso y puede llevar a valores de captura de CO₂ por encima de 90%. También se encontró que el contacto de la material volátil con el transportador de oxígeno debería mejorarse con soluciones de diseño. Asimismo se propone la instalación de un segundo reactor de reducción como una opción muy prometedora para quemar completamente la materia volátil y además evitar una etapa extra de oxidación posterior.

En conjunto, los buenos resultados confirman la viabilidad de la tecnología iG-CLC con combustibles sólidos y la ilmenita muestra ser un material adecuado para usarlo en la combustión de combustibles sólidos, teniendo en cuenta sus propiedades químicas y físicas, así como su falta de toxicidad y bajo precio.

Palabras clave: Captura de CO₂, Chemical-Looping Combustion, ilmenita, carbón, transportador de oxígeno.

Lista de artículos científicos

Esta tesis está basada en los siguientes artículos, referidos con números romanos:

- I. Adánez J, Cuadrat A, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F. Ilmenite Activation during Consecutive Redox Cycles in Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels* 2010;24:1402-13.
- II. Abad A, Adánez J, Cuadrat A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. Reaction kinetics of ilmenite for Chemical-Looping Combustion. *Chem Eng Sci* 2011;66(4):689-702.
- III. Cuadrat A, Abad A, Adánez J, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P. Behavior of Ilmenite as Oxygen-carrier in Chemical-Looping Combustion. *Fuel Proc Tech* 2012;94(1):101-112.
- IV. Cuadrat A, Abad A, Adánez J, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P. Prompt Considerations on the Design of Chemical-Looping Combustion of Coal from Experimental Tests. *Fuel*. doi: 10.1016/j.fuel.2012.01.050.
- V. Cuadrat A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. The use of ilmenite as oxygen-carrier in a 500 Wth Chemical-Looping Coal Combustion unit. *Int J Greenhouse Gas Control* 2011;5:1630-42.
- VI. Cuadrat A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. Effect of operating conditions in Chemical-Looping Combustion of coal in a 500 Wth unit. *Int J Greenhouse Gas Control* 2012;6(4):153-163.
- VII. Cuadrat A, Linderholm, C, Abad A, Lyngfelt A, Adánez J. Influence of limestone addition in a 10 kWth Chemical-Looping Combustion unit operated with pet coke. *Energy Fuels* 2011;25(10):4818-28.
- VIII. Cuadrat A, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Theoretical approach on the CLC performance with solid fuels: optimizing the solids inventory. *Fuel*. doi: 10.1016/j.fuel.2012.01.071.

- IX. Cuadrat A, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Effect of the coal rank in the performance of in-situ Gasification Chemical-Looping Combustion. *Enviado para su publicación en Chemical Engineering Journal*.

Otros:

- X. Linderholm C, Lyngfelt A, Cuadrat A, Jerndal E. Chemical-Looping combustion of solid fuels – operation in 10 kW unit with two fuels, above-bed and in-bed feed and two oxygen carriers, manganese ore and ilmenite. *Enviado para su publicación en Fuel*.

Informe de contribución

I, III, IV, V, VI, VII y IX. Autor principal, responsable del trabajo experimental, evaluación de datos y escritura.

VIII. Autor principal, desarrollo del modelo, evaluación de datos y escritura.

II: Co-autor, responsable del trabajo experimental, evaluación de datos y escritura.

X: Co-autor, responsable de parte del trabajo experimental, evaluación de datos y revisión de la escritura.

Contribuciones a congresos

1. Cuadrat A, Abad A, Adánez J. Comportamiento de la ilmenita como transportador de Oxígeno en Chemical-Looping Combustion. 3^a Jornada de Jóvenes Investigadores (Física y Química) de Zaragoza (España). Noviembre 2008.
2. Cuadrat A, Abad A, Adánez J, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P. Behaviour Of Ilmenite As Oxygen-carrier In Chemical-Looping Combustion. Fourth European Combustion Meeting. Viena (Austria), Abril 2009.
3. Cuadrat A, Abad A, Adánez J, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P. Activation of ilmenite as Oxygen-carrier in Chemical-Looping Combustion with Coal. Fourth International Conference on Clean Coal Technologies. Dresden (Alemania), Mayo 2009.

4. Cuadrat A, Abad A, Adánez J, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P. Performance of ilmenite as Oxygen-carrier for Chemical-Looping Combustion using coal as fuel. First International Conference on Chemical-Looping. Lyon (Francia), Marzo 2010.
5. Cuadrat A, Abad A, Adánez J. Ilmenita como transportador de Oxígeno en Chemical-Looping Combustion con carbón. 10ª Reunión del Grupo Español del Carbón. Gerona (España), Mayo 2010.
6. Cuadrat A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. Ilmenite as Oxygen-carrier in a 500Wth Chemical-Looping Combustion system with coal. 10th Conference on Greenhouse Gas Technologies. Amsterdam (Holanda), Septiembre 2010.
7. Linderholm C, Cuadrat A, Lyngfelt A. Chemical-Looping combustion of solid fuels in a 10 kWth pilot – batch tests with five fuels. 10th Conference on Greenhouse Gas Technologies. Amsterdam (Holanda), Septiembre 2010.
8. Cuadrat A, Abad A, Adánez J. Ilmenita como transportador de Oxígeno en Chemical-Looping Combustion con carbón. 4ª Jornada de Jóvenes Investigadores (Física y Química) de Zaragoza (España). Noviembre 2010.
9. Cuadrat A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. CO₂ capture by Chemical-Looping Coal Combustion using ilmenite as oxygen-carrier in a 500 Wth unit. Fifth International Conference on Clean Coal Technologies. Zaragoza (España), Mayo 2011.
10. Abad A, Gayán P, Cuadrat A, Adánez-Rubio I, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Evaluation of direct coal CLC processes. 3rd High Temperature Solid Looping Network Meeting. Viena (Austria), Agosto 2011.
11. Cuadrat A, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Modeling and optimization of Chemical-Looping Combustion for solid fuels with ilmenite as oxygen-carrier. International Conference on Coal Science & Technology. Oviedo (España), Octubre 2011.

Juan Adánez Elorza, Profesor de Investigación del CSIC, y

Alberto Abad Secades, Científico Titular del CSIC,

CERTIFICAN:

que la presente memoria, titulada: **“Combustión de carbón con captura de CO₂ usando ilmenita como transportador de oxígeno”**, ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) por Dña. Ana Cuadrat Fernández, autorizando su presentación como compendio de publicaciones.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Zaragoza a 2 de febrero de 2012.

Fdo: Dr. Juan Adánez Elorza

Fdo: Dr. Alberto Abad Secades

Agradecimientos

El desarrollo de esta tesis se realizó durante 2008-2011 en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), que pertenece al Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Se llevó a cabo parte de la investigación y trabajo experimental durante una estancia de tres meses en la Universidad Tecnológica de Chalmers en Gotemburgo (Suecia).

Este trabajo está parcialmente financiado por la Comisión Europea, mediante la CECA bajo el Proyecto ECLAIR, contrato RFCP-CT-2008-0008, por la Compañía Alstom Power Boilers y por el Ministerio español de Ciencia e Innovación (proyecto ENE2010-19550). El objetivo de estos proyectos era estudiar la captura de CO₂ en el proceso “Chemical-Looping Combustion” para combustibles sólidos. Agradezco a estas instituciones su apoyo económico y al CSIC por la beca predoctoral JAE Pre. recibida.

Me gustaría expresar mi gratitud a la Dr. María Jesús Lázaro y Dr. Juan Adánez como directores del Instituto de Carboquímica, así como al Dr. Juan Adánez como director de esta tesis por su confianza y su respaldo, por aceptarme en su grupo de Gasificación y Combustión y por su consejo y las mejoras que añade en mi trabajo. Quiero mostrar mi agradecimiento particular a mi director Dr. Alberto Abad por su paciencia, serenidad, guía y conocimiento inagotables y sobre todo, por su ejemplo. Por supuesto, mis gracias al resto del equipo de los 5 magníficos: Pili, Paco y Luis.

También estoy muy agradecida con el Dr. Anders Lyngfelt y el resto del Departamento de Energía y Medioambiente de Chalmers por la oportunidad de trabajar en su grupo y utilizar sus instalaciones. Gracias a mi compañero de equipo sueco Calle, con quien pasé tantas horas delante de la planta, entre dificultades de operación y charlas geniales. Y a todos los buenos amigos que hice en Suecia, como Marta, Erika, Patrick y Pedro. Porque me hicisteis estar como en casa.

Gracias a mis compañeros y personal del ICB, por haberme acogido en el Instituto y me habéis hecho como una más. Y en especial a los compañeros del despacho y de los mundos

de la nave: MA, Iñaki, Jose, María, Arancha, Marga y Javi. Por todos esos ratos, bromas y charlas juntos y su ayuda. Y a María como la nueva adquisición de la nave y Arturo como novedad del grupo. Gracias a Teresa, con la que no solo comparto trabajo, sino también afinidad, aficiones y amistad. Además quiero mencionar a los compañeros de la cafetería y desconexión, y particularmente a las chicas del Hidrógeno: Cinthia, Elena, Sonia, Sara, David y Dani, quienes son capaces de alegrarte el día en un minuto.

Tienen mi gratitud para siempre mis amigos, porque sois gente en la que se puede confiar, porque cada rato con vosotros es genial y, en definitiva, porque sois extraordinarios. María, Silvia, Irene, Cristina, Alex, Jose, Pablo, los amigos del Erasmus de Viena y muchas otras personas que estáis o habéis pasado por mi vida y aportáis muchísimo, y mis queridas Químicas: Sara, Rakel, Ainhoa, Mapi, Silvia, Luci, Javi, Pedro, Nacho y las del CPS que me acompañáis a diario y en muchos sentidos: Sus, Isa y Carlos.

Gracias a mi familia y en especial a mi hermano Javi y mis padres Pilar y Chema. Por vuestros valores, por todo lo que me habéis dado y porque sois un valor seguro.

Y gracias a Jorge. Por todo lo que significas para mí y por lo grande que eres.

ÍNDICE

1	Introducción.....	1
1.1	Efecto invernadero y mitigación de CO ₂	3
1.2	Captura y almacenamiento de CO ₂	5
1.2.1	Captura en post-combustión.....	6
1.2.2	Captura en pre-combustión.....	7
1.2.3	Oxi-combustión o combustión O ₂ /CO ₂	7
1.2.4	Proyectos de demostración de CAC	8
1.3	Chemical-Looping Combustion.....	8
1.3.1	CLC con combustibles sólidos	10
1.3.2	Transportadores de oxígeno para iG-CLC.....	12
1.4	Objetivo.....	14
2	Experimental.....	17
2.1	Transportador de oxígeno.....	19
2.2	Combustibles.....	21
2.3	Balanza termogravimétrica	23
2.4	Reactor de lecho fluidizado discontinuo para combustibles gaseosos.....	25
2.5	Reactor de lecho fluidizado discontinuo para combustibles sólidos	28
2.6	Unidad CLC en continuo ICB-CSIC-s1 para combustibles sólidos	31
2.7	Unidad CLC en continuo CLC de 10 kW _t para combustibles sólidos	37
3	Resultados y discusión.....	41
3.1	Propiedades de la ilmenita como transportador de oxígeno	43
3.1.1	Reactividad de la ilmenita: Activación	44
3.1.2	Caracterización de la ilmenita	52
3.1.3	Análisis de la reactividad	58
3.1.4	Formación de carbonilla y comportamiento de fluidización	62
3.2	Gasificación en CLC con combustibles sólidos.....	64
3.2.1	El papel de la ilmenita en la gasificación de char	65
3.2.2	Efecto de la composición del agente fluidizante	66
3.2.3	Efecto de la temperatura de reacción	68

3.3 Operación en continuo de CLC con combustibles sólidos	70
3.3.1 Efecto de la temperatura del reactor de reducción.....	74
3.3.2 Efecto del tamaño de partícula de carbón.....	75
3.3.3 Efecto del caudal de circulación de sólidos	76
3.3.4 Efecto del flujo de alimentación de carbón	78
3.3.5 Efecto del agente gasificante: flujo y tipo	79
3.3.6 Efecto de la adición de caliza	80
3.3.7 Efecto del rango del carbón	83
4 Modelo simplificado y optimización de CLC con combustibles sólidos	89
4.1 Cinética de gasificación	91
4.2 Cinética de las reacciones de la ilmenita	93
4.3 Cálculo teórico de la eficacia de CLC con combustibles sólidos	98
4.3.1 Caudal de circulación de sólidos.....	99
4.3.2 Inventario de sólidos en el reactor de reducción.....	99
5 Conclusiones	113
6 Acrónimos, notaciones y símbolos	121
7 Bibliografía.....	125
Apéndice – Artículos.....	135

1 Introducción

1.1 Efecto invernadero y mitigación de CO₂

Según el IV Informe del Panel Intergubernamental de Cambio Climático, IPCC, (IPCC, 2007), “el calentamiento del sistema climático es inequívoco”. También está claro que el cambio climático puede modificar fuertemente la biodiversidad de la Tierra (IPCC, 2002). Entre las posibles causas, se estima que el calentamiento observado de los últimos 50 años es atribuible a las actividades humanas, como consecuencia de los gases emitidos a la atmósfera, los denominados gases de efecto invernadero (GHG) (IPCC, 2001). Entre ellos, el CO₂ se considera el gas con la mayor contribución al calentamiento global porque representa la mayor emisión de entre todas las emisiones globales antropogénicas de GHG, con valores de 75% (Archer, 2005), junto con su alto tiempo de residencia en la atmósfera.

La concentración de CO₂ en la atmósfera ha aumentado durante las pasadas últimas décadas como resultado de la dependencia de los combustibles fósiles para la generación de energía. La concentración de CO₂ atmosférico subió del nivel pre-industrial de 280 ppm a 390 ppm en 2010 (NOAA-ESRL, 2010). Para asegurar que el incremento en la temperatura media fuera menor de 2 °C –que se considera el límite para evitar cambios catastróficos en la Tierra– la concentración de CO₂ no debe exceder los 450 ppm. Por eso está aceptado de forma unánime que es necesaria una reducción en las emisiones de los gases de efecto invernadero lo antes posible. En 1997, las naciones que participaban en la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático redactaron el acuerdo histórico del Protocolo de Kioto (United Nations, 1998). Tras su ratificación en 2005, sus previsiones incluyen una reducción media de las emisiones de GHG de los países desarrollados de 5.2% durante el periodo 2008-2012 comparadas con las de 1990.

Según el IPCC, el mayor aumento en las emisiones globales de GHG en los últimos años ha procedido del sector de la generación de energía. La energía de las fuentes fósiles -gas, petróleo y carbón-, que causan las emisiones de CO₂, todavía suministrará más del 80% de la demanda durante la primera mitad del siglo XXI. Además, la Agencia Internacional de la Energía (IEA) predice el 57% de incremento de la demanda de energía de 2004 a 2030 (IEA, 2007). Las centrales térmicas que usan combustibles fósiles son responsables de casi el 40%

de las emisiones totales de CO₂, siendo las centrales de carbón el principal contribuyente (Carapellucci y Milazzo, 2003). Aunque estas fuentes de energía no están listas todavía para ser sustituidas masivamente en un futuro próximo (IEA, 2007).

La reducción de las emisiones de GHG puede alcanzarse con una serie de medidas en los sectores energético, industrial, agrícola y forestal. Hasta ahora las opciones tecnológicas para reducir las emisiones netas de CO₂ a la atmósfera se han centrado en (IPCC, 2005): 1) Aumentar la eficacia de conversión y/o uso energético; 2) Cambiar a combustibles menos intensivos en carbono, como el gas natural; 3) Aumentar el uso de fuentes de energía renovables (biocombustibles, energía eólica, etc.) o energía nuclear, y 4) Usar tecnologías de Captura y Almacenamiento de CO₂ (CAC), ver la Figura 1. Se considera que una sola opción tecnológica no es capaz de proporcionar las reducciones necesarias y la CAC aparece como una opción relevante para reducir las emisiones de GHG.

Según los análisis hechos por IPCC e IEA (IPCC, 2005; IEA, 2006), la CAC contribuiría en un 15–55% al esfuerzo de mitigación acumulado mundial hasta 2100, promediado sobre un intervalo de escenarios base (ver Figura 1), para estabilizar el cambio climático a un coste razonable.

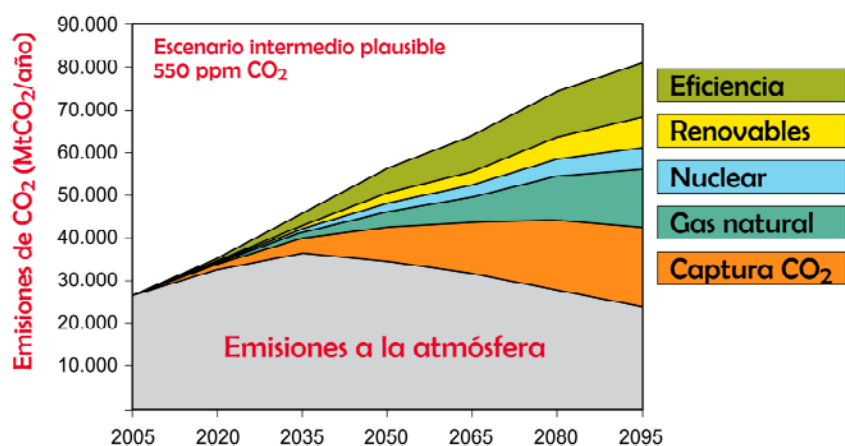


Figura 1. Ejemplo ilustrativo del potencial de contribución global de la CAC como una de las medidas de mitigación. Las emisiones globales de CO₂ en gris y contribuciones correspondientes de las medidas de reducción en color (IPCC, 2007).

1.2 Captura y almacenamiento de CO₂

El objetivo de las tecnologías CAC es producir una corriente concentrada de CO₂ de un proceso de conversión de compuestos basados en carbono y transportarla a un lugar de almacenamiento adecuado donde mantenerlo separado de la atmósfera durante mucho tiempo. Así, si el CO₂ se transporta y almacena apropiadamente, no contribuirá al efecto invernadero. El Informe Especial sobre la Captura y Almacenamiento de CO₂ del IPCC (IPCC, 2005) da una visión general de las diferentes opciones disponibles de los procesos de captura, transporte y almacenamiento. La Figura 2 muestra las fuentes para las que el CAC puede ser relevante, así como opciones de transporte y almacenamiento de CO₂.

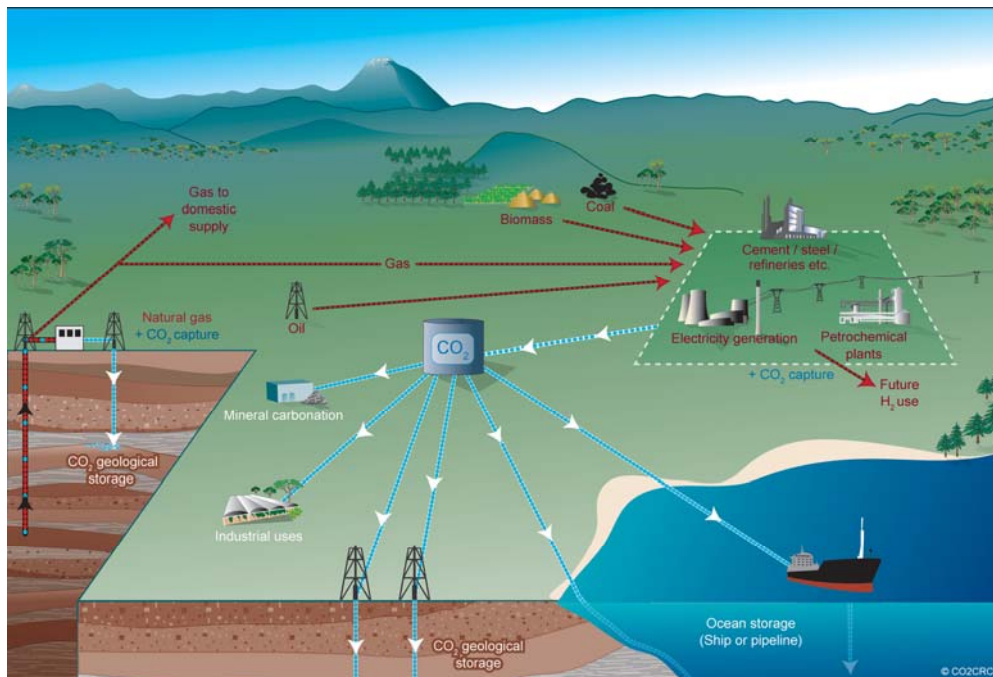


Figura 2. Diagrama esquemático de posibles opciones de CAC.

Para que la CAC alcance su potencial económico óptimo, deberían instalarse de varios cientos a miles de sistemas de captura de CO₂ durante este siglo, capturando cada uno 1–5 MtCO₂ por año. Un aspecto de la competitividad en coste de los sistemas CAC es que son compatibles con la mayoría de las infraestructuras de energía actuales, siendo la implementación de estos sistemas más factible y rápidamente alcanzable en centrales térmicas estacionarias. La CAC es un componente esencial dentro de un conjunto de medidas para reducir las emisiones globales y ayudar a evitar los peores impactos del

cambio climático (IPCC, 2005; IEA, 2010). Los costes para la captura de CO₂ incluyen la captura más el acondicionamiento y compresión/licuefacción del CO₂ capturado requerido para su transporte. Implementar la CAC tendrá un impacto en el coste de la producción de electricidad. Las estimaciones de usar tecnologías disponibles comercialmente indican un aumento en el coste de la electricidad de 37-85% en centrales de ciclo combinado de gas natural y 43-91% en centrales térmicas de carbón pulverizado (IPCC, 2005).

De entre los tres procesos implicados en la CAC (captura, transporte y almacenamiento), la captura de CO₂ es la más cara. Para reducir el coste global de los procesos CAC, el desarrollo de sistemas de captura con baja penalización energética y económica es un objetivo prioritario. Se consideran tres opciones para la captura de CO₂ en aplicaciones industriales y de generación de energía: los sistemas de post-combustión, pre-combustión y oxi-combustión. Toftegaard y col. (2010) realizaron un análisis de la situación actual de esas tecnologías. Sin embargo, la mayoría de las tecnologías que reducen las emisiones de CO₂ tienen alta penalización energética si se usan las tecnologías comerciales disponibles.

El informe de la Plataforma de Cero Emisiones (ZEP) sobre los costes de CAC en plantas piloto existentes y plantas de demostración planificadas concluyó que para centrales térmicas de carbón, la adición de la captura y procesamiento de CO₂ para su transporte es equivalente a un coste de 30-40€ por tonelada evitada de CO₂ (Zero Emissions Platform, 2011). Determinaron que todas las tecnologías de captura analizadas podrían ser competitivas si se demostraran con éxito. El resultado del estudio fue que si se sigue el programa de demostración de CAC de la Unión Europea, la CAC será competitiva en coste con otras fuentes de generación de energía de bajo carbono, incluyendo la energía eólica, solar y nuclear. Un mayor descenso en el coste de la CAC será posible si se desarrollan tecnologías de captura de CO₂ con baja penalización energética y económica.

1.2.1 Captura en post-combustión

Consiste en separar el CO₂ del gas de salida tras la etapa de combustión. La tecnología habitual es la absorción/desorción química con aminas. Con este método, el disolvente líquido absorbe el CO₂ y el resto del gas de salida se libera a la atmósfera. El disolvente se

regenera mediante cambios de temperatura que liberan CO_2 . La separación no es inherente a la etapa de combustión y como este método necesita un consumo extra de energía, se ve afectada la eficacia del proceso. Se ha estimado que la captura de CO_2 por post-combustión en centrales térmicas de carbón reducirían su eficacia en 8-16% y en ciclo combinado de gas natural en 5-10% (Ghoniem, 2011). Para reducir costes, hay varias tecnologías en desarrollo como el proceso de amoniaco enfriado de ALSTOM o el ciclo calcinación-carbonatación.

1.2.2 Captura en pre-combustión

En este método el combustible se convierte primero en una mezcla de CO , CO_2 , H_2 y H_2O usando O_2 y/o H_2O mediante reformado de gas natural o gasificación de carbón. En exceso de H_2O , el CO se transforma en CO_2 y H_2 , por lo que se obtiene un gas rico en CO_2 y H_2 . Al eliminar el CO_2 de la mezcla, por ejemplo por absorción física con disolventes, queda H_2 casi puro, que se puede usar como combustible libre de carbono en un ciclo combinado de turbina de gas y vapor. Así no se liberan gases que contienen carbono durante la combustión, aunque este método también tiene una elevada penalización energética. La tecnología requerida para la captura en pre-combustión se usa en la producción de fertilizantes y de hidrógeno. Sin embargo, la conversión inicial de combustible en la pre-combustión es más elaborada y costosa, pero la mayor concentración de CO_2 en el gas de salida y mayor presión facilitan la separación. La reducción de eficacia estimada para una unidad de gasificación de carbón es 7-13% y para una unidad de reformado de gas natural es 4-11% (Ghoniem, 2011). La integración de este proceso con un ciclo combinado puede ser beneficiosa y conseguir alta eficacia. Para reducir la penalización energética se están desarrollando diferentes procesos, como las tecnologías con membranas.

1.2.3 Oxi-combustión o combustión con O_2/CO_2

En este método, la combustión se realiza usando una mezcla de oxígeno y gases de salida recirculados, es decir, CO_2 o $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, en lugar de aire. Los gases de salida están compuestos prácticamente solo por CO_2 y H_2O , que puede condensarse y así se obtiene CO_2 casi puro. La eficacia de captura es 95-100%. Sin embargo, se necesita una unidad de separación de aire para producir el O_2 , lo cual introduce costes extra y penalización

energética. La reducción de eficacia estimada en una unidad de gasificación de carbón es 6-9% y en una unidad de gas natural es 5-12% (Ghoniem, 2011). También en esta tecnología se están desarrollando diferentes procesos para reducir costes, como son los de membranas.

1.2.4 Proyectos de demostración de la CAC

La primera aplicación de proyecto a gran escala basado en almacenamiento para CAC empezó en 1996 con el proyecto de almacenamiento de CO₂ en Sleipner por la compañía noruega StatoilHydro. El CO₂ contenido en el gas natural del yacimiento de gas de Sleipner se inyecta en un acuífero salino localizado en el Mar del Norte, a una profundidad de unos 1000 metros. Ahí se inyectan alrededor de 1 millón de toneladas de CO₂/año (IPCC, 2005).

Hay varios proyectos de CAC en operación en el mundo. Los más importantes son: el proyecto Weyburn de EEUU y Canadá de almacenamiento geológico de CO₂ desde el 2000; el proyecto de gas de In Salah en Argelia sobre post-combustión de CO₂ y almacenamiento en una formación salina profunda; el proyecto Snøhvit en el Mar de Noruega de almacenamiento de CO₂ en piedra arenisca; el proyecto de la central térmica Callide 'A' en Australia de oxi-combustión y almacenamiento en un yacimiento de gas; el proyecto en Schwarze Pumpe, Alemania, que tiene una caldera de oxi-combustión de carbón de 30MW_t y la fundación CIUDEN que tiene una caldera de oxi-combustión de carbón de lecho fluidizado circulante de 30 MW_t y otra de pulverizado de 20 MW_t en El Bierzo, España, junto con instalaciones auxiliares de tratamiento de CO₂, transporte y almacenamiento.

1.3 Chemical-Looping Combustion

Las anteriores tecnologías implican costosos procesos de separación de gas y con alta demanda energética. Por eso se están desarrollando nuevos procesos que reduzcan la penalización energética. Puesto que el mayor coste procede de la separación del CO₂ del N₂, una alternativa es usar un proceso en que el aire y el combustible no se mezclen, de modo

que no haya N_2 en los gases de combustión. La separación de CO_2 es por tanto inherente a la etapa de combustión. Este principio requiere un modo de transferir el oxígeno del aire al combustible. El proceso en que se basa esta tesis, la combustión mediante transportadores sólidos de oxígeno o Chemical-Looping Combustion (CLC), pertenece a esta categoría.

El CO_2 Capture Project (CCP) comenzó a principios del 2000 para que gobiernos, industria, instituciones académicas y grupos con interés medioambiental colaborasen para desarrollar tecnologías que redujeran el coste de captura de CO_2 (Thomas y Benson, 2005). El objetivo era identificar las tecnologías con potencial para mejorar la eficacia y que redujeran el coste de captura de CO_2 alrededor de un 50%. Entre ellas, se sugirió que el proceso Chemical-Looping Combustion (CLC) era una de las mejores alternativas para reducir el coste económico de la captura de CO_2 (Kerr, 2005). Si se considera también el impacto ambiental, se prefiere el CLC frente a otras opciones de captura (Petrakopoulou y col., 2011). Además el IPCC hizo una evaluación económica comparativa entre diferentes tecnologías existentes y en desarrollo (Thambimuthu y col., 2005). El proceso CLC, con un coste de 14 \$ por tonelada de CO_2 evitada, era una de las tecnologías más baratas. La principal desventaja del CLC es que tiene un nivel de confianza bajo como consecuencia de la falta de madurez de esta tecnología. Aunque es una tecnología emergente, en los últimos 10 años ha tenido un gran desarrollo.

El Chemical-Looping Combustion (CLC) se basa en la transferencia de oxígeno del aire al combustible mediante un transportador sólido de oxígeno, evitando así el contacto directo entre el combustible y el aire. Lyngfelt y col. (2001) propusieron para un sistema CLC el uso de dos lechos fluidizados interconectados, el reactor de reducción y el de oxidación, con el transportador de oxígeno circulando entre ellos. Idealmente los gases de combustión del reactor de reducción contienen CO_2 y H_2O fundamentalmente. Después el agua se puede separar fácilmente por condensación y se consigue una corriente altamente concentrada de CO_2 lista para su compresión y almacenamiento. La captura de CO_2 es inherente a este proceso al no mezclarse el aire con el combustible y no hay un coste adicional o penalización energética para la separación de gas. En el reactor de oxidación se reoxida el transportador de oxígeno y el gas de salida consiste en N_2 y O_2 sin reaccionar.

Hasta la fecha se ha progresado mucho en CLC con combustibles gaseosos, es decir, gas natural y gas de síntesis. La mayoría de los transportadores propuestos en distintas investigaciones son materiales sintéticos. En general, un transportador de oxígeno se basa en un óxido de un metal de transición, CuO , NiO , Co_3O_4 , Fe_2O_3 o Mn_3O_4 , soportado sobre diferentes materiales inertes, como Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 o ZrO_2 . Hossain y de Lasa (2008) y Lyngfelt y col. (2008) y recientemente Adánez y col. (2011) han recopilado una selección de transportadores de oxígeno usados en CLC.

La viabilidad de este proceso se ha demostrado con éxito en distintos prototipos de CLC en el intervalo de 10-140 kW_t usando transportadores basados en óxidos de níquel, cobre y cobalto (Ryu y col., 2005; Lyngfelt y Thunman, 2005; Adánez y col., 2006; Linderholm y col., 2008 y 2009; Kolbitsch y col., 2009).

1.3.1 CLC con combustibles sólidos

Actualmente existe un creciente interés en usar CLC con carbón, dado el uso intensivo de este combustible para la generación de energía. Hay tres opciones para usar la tecnología CLC con carbón. La primera es gasificar el carbón previamente y después introducir el gas generado en el sistema CLC. Esta opción necesita O_2 puro para la gasificación y por tanto una unidad de separación de aire y un gasificador externo. Simulaciones hechas por Jin e Ishida (2004) y Wolf y col. (2001) mostraron que este proceso tiene el potencial de alcanzar 5-10% más de eficacia que un ciclo combinado similar con captura de CO_2 convencional trabajando a presión. Varios transportadores basados en óxidos de Ni, Cu, Fe y Mn han mostrado buena reactividad con los componentes del gas de síntesis (H_2 y CO) (Mattisson y col., 2007; Abad y col., 2007a), y el uso de gas de síntesis en un sistema CLC se ha llevado a cabo con éxito en unidades en continuo de CLC de 300-500 W_t (Johansson y col., 2006a; Abad y col., 2006, 2007b; Dueso y col. 2009; Forero y col., 2009). La segunda posibilidad para usar carbón en CLC es la alimentación directa en el sistema CLC, y por tanto, evitando la necesidad de un gasificador externo y de oxígeno puro (Cao y Pan, 2006; Dennis y col., 2006). La Figura 3 muestra el esquema de reactores para esta configuración CLC. En esta opción el carbón se mezcla físicamente con el transportador de oxígeno en el reactor de reducción, el cual se fluidiza con un agente gasificante. Puesto que la gasificación

de carbón ocurre dentro del reactor de reducción, este proceso se ha denominado CLC con gasificación in-situ, iG-CLC (Adán y col., 2011).

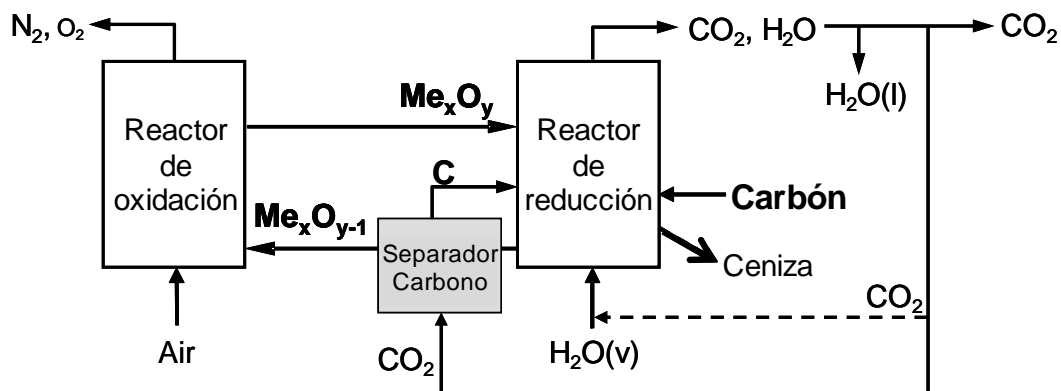
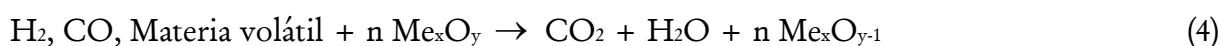


Figura 3. Proceso iG-CLC para combustibles sólidos (--- corriente opcional).

La gasificación in-situ del combustible sólido tiene lugar en el reactor de reducción y el transportador reacciona con los productos de la gasificación de carbón, donde H_2 y CO son los componentes principales. Así, la liberación de los volátiles y la gasificación del combustible sólido tienen lugar en el reactor de reducción según las reacciones (1-3) y los gases resultantes se oxidan mediante reducción del transportador de oxígeno oxidado, Me_xO_y , según la reacción (4). El transportador reducido, Me_xO_{y-1} , se transfiere al reactor de oxidación donde se desarrolla la reacción (5) con el oxígeno del aire. Así el transportador se regenera para empezar un nuevo ciclo. La reacción química neta es la misma que en una combustión habitual con la misma entalpía de combustión.



Se prevé que la gasificación sea la etapa limitante, de modo que la corriente de sólidos que sale del reactor de reducción tendrá char sin convertir junto con el transportador. Para aumentar el tiempo medio de residencia del char y evitar que partículas de char entren en el reactor de oxidación, este se puede separar del transportador con un sistema de separación

de carbono y reintroducir al reactor de reducción, como se muestra en la Figura 3. La transferencia de char no reduce la eficacia energética del proceso, sino la captura de CO_2 del sistema porque saldrá CO_2 no capturado del reactor de oxidación. Además, también pueden aparecer algunos componentes inquemados (por ejemplo CO , H_2 o CH_4). En ese caso, se necesitaría una etapa extra de oxidación con O_2 para conseguir combustión completa a CO_2 y H_2O . También es necesario extraer las cenizas del sistema para evitar su acumulación en los reactores. La corriente de extracción también contendrá algo de transportador. Así, se espera que la vida útil de este material esté más limitada por las pérdidas junto con la corriente de extracción que por la degradación del mismo. Para el CLC directo con combustibles sólidos, hay tres aspectos particulares a tener en cuenta: (1) se deberían alcanzar altas eficacias de combustión en el reactor de reducción, (2) se debería optimizar el sistema para conseguir la máxima separación de las cenizas y la mínima pérdida de transportador, y (3) debería optimizarse el sistema de separación de carbono. Por tanto la eficacia de conversión de char en el reactor de reducción y la separación de cenizas del transportador parecen ser factores clave para el desarrollo de este proceso.

Recientemente se ha propuesto una tercera opción: el proceso Chemical-Looping con Desacoplamiento de Oxígeno (CLOU) (Mattisson y col., 2009). En CLOU el transportador de oxígeno libera oxígeno en fase gas y este oxígeno gaseoso reacciona con el combustible. CLOU permite la combustión de un combustible sólido con oxígeno gaseoso sin la necesidad de una unidad de separación de aire. Un aspecto clave para el desarrollo del CLOU es desarrollar materiales adecuados con propiedades de generación de oxígeno.

1.3.2 Transportadores de oxígeno para iG-CLC

La selección del transportador es un factor clave para el desarrollo de la tecnología CLC. Los transportadores adecuados deben tener alta reactividad y capacidad de transporte de oxígeno, poseer la termodinámica adecuada para convertir completamente el combustible a CO_2 y H_2O , no presentar problemas de aglomeración, tener una deposición de carbono despreciable, así como durabilidad y buen comportamiento químico. Estas propiedades deben mantenerse durante muchos ciclos reducción-oxidación. Para su uso con carbón, el coste del transportador y los aspectos medioambientales y de salud también son

importantes, pues se prevé su pérdida parcial junto con las cenizas del carbón, al extraerlas para evitar su acumulación en el sistema.

Se han propuesto materiales sintéticos como transportadores en CLC con combustibles sólidos, como por ejemplo carbón, coque de petróleo, biomasa o residuos sólidos (Cao y col., 2006; Scott y col., 2006; Leion y col., 2007; Yang y col., 2007; Chuang y col., 2008; Shen y col., 2009a;b;c; Siriwardane y col., 2009). Hay estudios sobre la reactividad de transportadores sintéticos basados principalmente en CuO (Cao y col., 2006), Fe₂O₃ (Scott y col., 2006; Leion y col., 2007; Wu y col., 2010) y NiO (Zhao y col., 2008) para iG-CLC. Sin embargo, para CLC con combustibles sólidos sería más adecuado usar minerales de bajo coste o productos de desecho industrial, pues se prevé una pérdida parcial del material.

Al iniciar la elaboración de esta tesis en 2008, había unos pocos estudios sobre esta tecnología. Existía alguna publicación sobre la idoneidad de usar minerales de bajo coste como la ilmenita, un mineral natural basado en hierro. Leion y col. (2008a,b) analizaron la reactividad de la ilmenita en un reactor discontinuo de lecho fluidizado para quemar combustibles sólidos. La ilmenita dio una alta conversión con CO y H₂ pero moderada con CH₄. Observaron una ganancia en la reactividad de la ilmenita al aumentar el número de ciclos redox, y eventualmente se alcanzó una reactividad tan alta como la de un transportador sintético basado en Fe₂O₃. La ilmenita mostró alta estabilidad en su reactividad después de varios ciclos redox. También determinaron que solo hubo defluidización cuando las partículas de ilmenita estaban altamente reducidas (Leion y col., 2008b), lo cual no es esperable en operación CLC. Estos fueron los primeros estudios básicos del comportamiento de la ilmenita como transportador de oxígeno en iG-CLC. Para avanzar en esta tecnología se necesita un análisis más completo de las propiedades de la ilmenita como transportador de oxígeno. También se precisa una evaluación de las condiciones en las que ocurre la ganancia de reactividad, así como de la reactividad y propiedades de la ilmenita tras muchos ciclos redox, el estudio de la cinética intrínseca de las reacciones de oxidación y reducción y el estudio de la reacción de gasificación bajo condiciones iG-CLC. Asimismo es esencial una evaluación más profunda del comportamiento del material en lecho fluidizado y cómo contribuye a la conversión del combustible a CO₂ y H₂O en el proceso iG-CLC.

El experimento del concepto del proceso iG-CLC en una planta piloto en continuo fue realizada por Berguerand y Lyngfelt (2008a;b) usando ilmenita como transportador de oxígeno. Debido a las características de esta planta con alimentación de carbón encima del lecho, los volátiles no tienen buen contacto con las partículas de transportador. Por esa razón solo se analizó la conversión de gases de gasificación (CO y H_2). Se obtuvo una captura de CO_2 de 65-82% a 900-950°C con carbón sudafricano como combustible. También se usó coque de petróleo como combustible de bajo contenido en volátiles, para el cual la captura de CO_2 fue 60-75% a 900-950°C. La captura de CO_2 de esta planta podría mejorarse incrementando el tiempo de residencia de las partículas en el reactor de reducción. Además, debido a la conversión incompleta de gas, había gases sin convertir a la salida del reactor de reducción con una demanda del 29-30% del oxígeno total necesario para quemar completamente el carbón a H_2O y CO_2 . La conversión de gas podría aumentar con una etapa posterior de oxidación con O_2 puro. Debido al prometedor comportamiento de la ilmenita, en este trabajo se evaluó el proceso iG-CLC para combustibles sólidos usando este material como transportador. Hasta la fecha el efecto de la temperatura se ha analizado solo por medio de experimentos a dos temperaturas. Para el progreso en esta tecnología, es necesario evaluar la influencia de diferentes variables de operación en el sistema, así como probar otro tipo de combustibles con diferente rango. Además debería analizarse la combustión de los productos de desvolatilización. Durante la elaboración de esta tesis, se han realizado en paralelo más estudios sobre ilmenita y otros transportadores posibles –minerales naturales y productos industriales, la mayoría- para iG-CLC en diferentes escalas, donde se usaron distintos combustibles. Los principales resultados obtenidos en investigaciones posteriores se comentarán en el desarrollo de esta tesis.

1.4 Objetivo

El objetivo fundamental de este trabajo fue investigar la viabilidad y eficacia de la tecnología “Chemical-Looping Combustion” con combustibles sólidos y evaluar las condiciones y parámetros clave que mejoran la eficacia del proceso, para conseguir una tecnología de combustión con captura de CO_2 técnica y económicamente competitiva. La

experimentación para ello se realizó en una termobalanza gravimétrica, un reactor de lecho fluidizado discontinuo para combustibles gaseosos y otro para combustibles sólidos y dos unidades en continuo de CLC para combustibles sólidos. Todas estas instalaciones están disponibles en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) en Zaragoza (España), excepto una unidad en continuo CLC de 10 kW_t para combustibles sólidos construida en la Universidad Tecnológica de Chalmers en Gotemburgo (Suecia). Para analizar el comportamiento e idoneidad de la ilmenita como transportador sólido de oxígeno en iG-CLC, la investigación se centró en evaluar la eficacia de operación empleando distintos combustibles sólidos y estudiar el efecto de los parámetros de operación en la captura de CO₂ y eficacia de combustión. Con toda la información experimental recopilada, se desarrolló un modelo teórico simplificado del reactor de reducción para analizar el efecto de las principales variables de operación en la eficacia del proceso CLC.

Esta tesis está basada en nueve artículos publicados en revistas científicas internacionales de alto impacto. El artículo I analiza el comportamiento de la ilmenita como transportador de oxígeno en CLC y su proceso de activación y los cambios en sus propiedades a lo largo de los ciclos redox en una termobalanza gravimétrica. En el artículo II se determinaron las cinéticas de las reacciones de la ilmenita como transportador de oxígeno para la reducción y oxidación que ocurren en CLC con los principales gases producto de la desvolatilización y gasificación de carbón. En el artículo III se evaluaron las reactividades con diferentes mezclas de agentes reductores, así como la variación de las características químicas y físicas de las partículas de ilmenita durante un elevado número de ciclos redox consecutivos en lecho fluidizado. En el artículo IV se estudió la etapa de gasificación de char y la conversión de los productos de gasificación en un lecho fluidizado a diferentes temperaturas y con varias mezclas H₂O-CO₂ como agentes gasificantes. Los artículos V, VI y IX muestran los resultados obtenidos en una planta en continuo alimentada con carbón. En el artículo V se evaluó el efecto de la temperatura y el tamaño de partícula de carbón en la eficacia del proceso, así como la gasificación de char y la combustión de los productos de gasificación y de la materia volátil. En el artículo VI se investigó el efecto de condiciones de operación como el caudal de circulación de sólidos y el tiempo de residencia del transportador, el flujo de alimentación de carbón y el flujo y tipo de agente gasificante en los rendimientos del proceso. En el artículo IX se analizó la eficacia del sistema y viabilidad de la tecnología si se

usan diferentes tipos de carbones. En el artículo VII se investigó la influencia de la adición de caliza a un lecho de ilmenita en una planta piloto CLC de 10 kW_t usando coque de petróleo como combustible a distintas temperaturas y circulaciones de sólidos. Con base en resultados experimentales, en el artículo VIII se desarrolló un modelo simplificado que describe el reactor de reducción en un sistema iG-CLC. El modelo incluye la posibilidad de usar un sistema de separación de carbono.

2 Experimental

2.1 Transportador de oxígeno

La ilmenita es un mineral común que se encuentra en rocas metamórficas e ígneas. Está compuesta principalmente de FeTiO_3 ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), donde el óxido de hierro es la fase activa que actúa como transportador de oxígeno.

La ilmenita utilizada en este estudio es un concentrado de un mineral natural noruego suministrado por Titania A/S y tiene una pureza del 94.3%. El tamaño de partícula usado fue +150-300 μm . En este trabajo se emplearon inicialmente partículas de ilmenita fresca y calcinada. La ilmenita calcinada se obtuvo tras tratar térmicamente la ilmenita fresca a 950 °C en aire durante 24 horas.

Las partículas de ilmenita se caracterizaron física y químicamente mediante varias técnicas. La Tabla 1 muestra las principales propiedades físicas y químicas de la ilmenita noruega fresca y calcinada usadas como transportador en los experimentos de esta investigación. Como se mostrará posteriormente, el transportador sufre un proceso de activación con el número de ciclos. Por eso también se analizan las propiedades de la aquí denominada “ilmenita activada”. Como ejemplo de una ilmenita activada, la Tabla 1 además incluye las propiedades de la ilmenita activada tras 20 ciclos redox en lecho fluidizado a 900 °C con 25 %vol. CH_4 + 10 %vol. H_2O como agente reductor. Se emplearon tanto la ilmenita calcinada como la activada para la determinación de la cinética de reacción de la ilmenita. La densidad real de las partículas se midió con un picnómetro de Helio Micromeritics AccuPyc II 1340. La fuerza necesaria para fracturar una partícula se determinó con un equipo que mide la resistencia de rotura por compresión Shimpo FGN-5X. La resistencia mecánica se obtuvo como valor medio entre al menos 15 medidas tomadas con diferentes partículas de cada muestra escogida al azar. La porosidad de las partículas se midió mediante intrusión de Hg en un Quantachrome PoreMaster 33. La identificación de las especies cristalinas se realizó con patrones de difracción de rayos X en polvo (XRD) adquiridos en un difractómetro de rayos X Bruker AXS D8ADVANCE empleando radiación Cu Ka filtrada por Ni equipado con un monocromador de grafito. Los porcentajes semi-cuantitativos de los componentes en cada muestra se obtuvieron por normalización, usando la relación entre las intensidades de los picos del componente principal y los de una sustancia de referencia.

Tabla 1. Composición (%m.) y propiedades físicas de ilmenita fresca, calcinada y activada tras 20 ciclos redox en lecho fluidizado (Agente reductor: 25 %vol. CH₄+ 10 %vol. H₂O).

	Ilmenita fresca	Ilmenita calcinada	Ilmenita activada
Densidad real (kg/m ³)	4580	4100	4250
$R_{O,ilm}$ (%)		4.0	3.3
Radio de grano (μm)	0.5	0.5	1.25
Porosidad (%)	0	1.2	12.7
Superficie BET (m ² /g)	0.6	0.8	0.4
Resistencia mecánica (N)	2.4	2.2	2.0
XRD (especies principales)	FeTiO ₃ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂	Fe ₂ TiO ₅ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂	Fe ₂ TiO ₅ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂
Fe ₂ O ₃ (%m.)	14.8	11.2	22.0
Fe ₂ TiO ₅ (%m.)	-	54.7	38.5
TiO ₂ (%m.)	14.0	28.6	34.0
FeTiO ₃ (%m.)	65.5	-	-
Inertes (%m.)	5.7	5.5	5.5

El análisis XRD reveló que los principales componentes de lo que se denomina mineral “ilmenita” fresca son ilmenita (FeTiO₃), hematita (Fe₂O₃) y rutilo (TiO₂). Además, análisis SEM-EDX mostraron que la relación molar Fe:Ti es alrededor de 1:1. Durante el tratamiento térmico la ilmenita (FeTiO₃) se oxidó completamente a pseudobrookita (Fe₂TiO₅). La ilmenita calcinada consiste en una mezcla de pseudobrookita férrica (Fe₂TiO₅), rutilo (TiO₂) y algo de hematita libre (Fe₂O₃), que confirma los datos bibliográficos que indican que los componentes de hierro en la ilmenita están en su máximo estado de oxidación tras la calcinación a 950°C (Rao y Prototipoaud, 1975). También hay pequeñas cantidades de óxidos y silicatos, MgSiO₃ y MnO₂ principalmente.

La capacidad de transporte de oxígeno de la ilmenita $R_{O,ilm}$ corresponde a la reducción del Fe₂TiO₅ y Fe₂O₃ presentes en la ilmenita, siendo FeTiO₃ y Fe₃O₄, respectivamente las especies reducidas. Aunque las especies oxidadas pueden reducirse más, los equilibrios termodinámicos indican que Fe₂TiO₅ y Fe₂O₃ deberían solo reducirse hasta FeTiO₃ y Fe₃O₄ para conseguir conversión completa del combustible a CO₂ y H₂O, que es el objetivo de un proceso CLC. Se midieron valores bajos de superficie BET, aunque esta se incrementó

ligeramente tras la calcinación. La porosimetría de Hg mostró que la ilmenita fresca y la calcinada tienen bajo desarrollo de porosidad. Esta ilmenita ha mostrado una buena reactividad y propiedades como transportador de oxígeno en experimentos en lecho fluidizado discontinuo (Leion y col., 2008a,b; 2009a,b; Bidwe y col., 2011). También se ha probado con combustibles sólidos en una unidad de 10 kW_t (Berguerand y Lyngfelt, 2008a; b; 2009a; b) y con combustibles gaseosos en una unidad de 120 kW_t (Pröll y col., 2009).

2.2 Combustibles

En las investigaciones realizadas para la elaboración de esta tesis se emplearon combustibles gaseosos y sólidos. Como combustibles gaseosos se usaron gases puros como CH₄, H₂ o CO, considerados como los principales productos de la desvolatilización y gasificación de carbón. También se han utilizado como combustible una serie de carbones con diferente rango: una antracita española del Bierzo, un lignito español de Teruel y dos carbones bituminosos de Colombia y Sudáfrica. Según la caracterización ASTM, el carbón sudafricano es un carbón bituminoso medio en volátiles (MV), mientras que el colombiano es un carbón bituminoso alto en volátiles (AV). También se utilizó coque de petróleo mejicano. La Tabla 2 resume las propiedades de todos estos combustibles. Se usaron tres tamaños de partícula diferentes del carbón colombiano: +74-125, +125-200 y +200-300 μm. El tamaño de partícula empleado para lignito, carbón sudafricano y antracita fue +200-300 μm y para el coque de petróleo fue +90-200 μm.

El carbón bituminoso alto en volátiles colombiano fue sometido a un pre-tratamiento térmico de pre-oxidación para reducir sus propiedades de hinchamiento, ya que al usar el carbón fresco sus partículas aglomeraron y obstruyó la alimentación al reactor. Para ello se colocó el carbón en bandejas en capas de unos 3 mm de altura y se calentó a 180 °C en aire durante 28 horas. El carbón pre-tratado no tenía propiedades de hinchamiento ni problemas de operación, aunque tenía mayor contenido en oxígeno y menor poder calorífico.

También se preparó y utilizó char de carbón bituminoso medio en volátiles sudafricano y char de carbón bituminoso alto en volátiles colombiano pre-tratado (ver propiedades en la Tabla 3). El char se obtuvo desvolatilizando cargas de 500 g de partículas de carbón en un reactor de lecho fluidizado. El reactor se fluidizaba con N₂ y calentaba desde temperatura ambiente con una rampa de temperatura de 20 °C/min hasta 900 °C y después se enfriaba. El flujo de N₂ se reducía correspondientemente al aumentar la temperatura para asegurar condiciones de lecho burbujeante y evitar la elutriación de partículas. El tamaño de partícula para el char de carbón sudafricano utilizado fue +100-200 µm y para el char de carbón bituminoso colombiano fue +125-200 µm.

Tabla 2. Análisis elemental e inmediato y poder calorífico inferior (PCI) de los combustibles sólidos usados.

	Lignito	Bitum. AV Fresco	Bitum. AV Pretratado	Bitum. MV	Antracita	Coque de petróleo
Humedad (%)	12.5	6.2	2.3	4.2	1	8
Materia volátil (%)	28.7	33.4	33	25.5	7.6	9.9
Carbono fijo (%)	33.6	48.5	55.9	56	59.9	81.6
Ceniza (%)	25.2	11.9	8.8	14.3	31.5	0.5
PCI,kJ/kg	16252	25878	21899	26434	21878	31750
C (%)	45.4	68	65.8	69.3	60.7	81.3
H (%)	2.5	4.2	3.3	4	2.2	2.9
N (%)	0.5	1.6	1.6	2	0.9	0.9
S (%)	5.2	0.6	0.6	1	1.3	6
O (%)	8.6	7.5	17.6	5.2	2.4	0.4

Tabla 3. Composiciones de los chars utilizados en este trabajo.

	C(%)	H(%)	N(%)	S(%m.)	O(%m.)	Ceniza(%m.)
Bitum. AV Pret.	79.8	0.7	1.3	0.6	4.0	13.6
Bituminoso MV	75.2	0.9	1.6	0.7	2.3	19.3

2.3 Termobalanza gravimétrica

Se determinaron las velocidades de las reacciones de oxidación y reducción de las diferentes muestras analizadas durante los estudios para la elaboración de esta tesis, y las cinéticas de las reacciones de reducción y oxidación para ilmenita calcinada y activada mediante análisis termogravimétrico en una termobalanza (TGA) CI Electronics, ver Figura 4.

Los experimentos en TGA permiten analizar la reactividad de los transportadores de oxígeno bajo condiciones bien definidas, mediante la medición de la variación de peso frente al tiempo o la temperatura durante la reacción con gases. El reactor consiste en dos tubos concéntricos de cuarzo (24 mm d.i. y 10 mm d.i.) situado en un horno. La cestilla que sujeta la muestra está hecha con una malla de alambre de platino (14 mm de diámetro y 8 mm de alto) diseñada para reducir la resistencia a la transferencia de masa alrededor de la muestra de sólido. La temperatura y peso de la muestra se registran en continuo y se guarda toda la información en un ordenador. La mezcla de gas reactante (25 L_N/h) se mide y controla con controladores de flujo másico electrónicos.

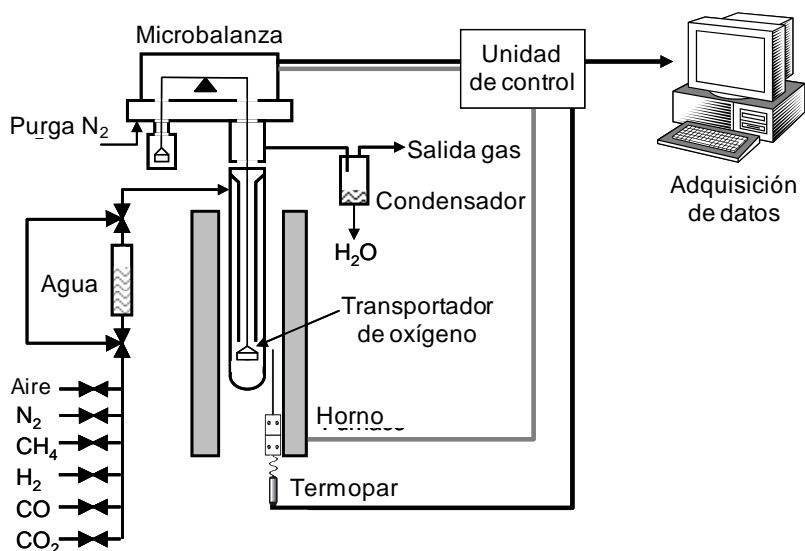


Figura 4. Esquema de la termobalanza CI.

Para medir las velocidades de reacción, se colocaban alrededor de 50 mg de ilmenita en la cestilla de platino. Las partículas de transportador se calentaban hasta la temperatura deseada en atmósfera de aire. Cuando se alcanzaba la temperatura fijada, comenzaba el

experimento y se exponía el transportador a las condiciones deseadas para la etapa de reducción. Después se llevaba a cabo una oxidación para medir la velocidad de oxidación. Para evitar la mezcla de gas reductor y aire, se introducía N₂ durante 2 minutos entre los periodos de reducción y oxidación. Se suponía que el valor de masa del 100% se correspondía con la muestra en su estado de mayor oxidación y la pérdida de masa se consideraba que se debía exclusivamente a la transferencia de oxígeno.

En las investigaciones llevadas a cabo para la realización de esta tesis se analizó la reactividad con los principales gases de reacción de un sistema CLC (CH₄, CO y H₂) de una gran variedad de muestras de ilmenita. Si se usaba vapor, los gases reactantes se hacían pasar por un depósito de agua calentado a la temperatura adecuada, para que el vapor generado tuviera la presión parcial deseada.

Evaluación de datos

La conversión de ilmenita para la reacción de reducción, X_r , y de oxidación, X_o , para ciclos consecutivos se calculan mediante las variaciones de masa registradas en TGA:

$$X_r = \frac{m_o - m}{m_o - m_r} \quad (6)$$

$$X_o = 1 - X_r \quad (7)$$

La diferencia entre la forma completamente reducida y la oxidada del transportador de oxígeno define su capacidad de transporte de oxígeno, R_{OC} , que es la fracción de masa del transportador de oxígeno que se usa en la transferencia de oxígeno:

$$R_{OC} = \frac{m_o - m_r}{m_o} \quad (8)$$

Para el caso específico de ilmenita como transportador de oxígeno, la capacidad de transporte de oxígeno de la ilmenita en esta tesis se denominará $R_{O,ilm}$. La conversión de ilmenita en base másica, ω , indica la cantidad de oxígeno transferida. Es independiente de la

capacidad de transporte de oxígeno, aunque se puede relacionar con la conversión X_r y X_o mediante $R_{O,ilm}$. Se expresa como:

$$\omega = \frac{m}{m_o} \Rightarrow \omega = 1 + R_{O,ilm} (X_o - 1) = 1 - R_{O,ilm} X_r \quad (9)$$

Para comparar reactividades entre diferentes transportadores de oxígeno, se emplea habitualmente un índice de velocidad como una velocidad de reacción normalizada a la concentración de gas reductor del 15% (Johansson y col., 2006b). El índice de velocidad, expresada en %/min, se calcula como:

$$\text{Índice de velocidad (\%)} = 100 \cdot 60 \cdot \left(\left| \frac{d\omega}{dt} \right| \right)_{norm} = 100 \cdot 60 \cdot R_{O,ilm} \left(\frac{dX_i}{dt} \right)_{norm} \quad (10)$$

La reactividad normalizada se calcula como:

$$\left(\frac{dX_i}{dt} \right)_{norm} = \frac{p_{ref}}{p_{TGA}} \left(\frac{dX_i}{dt} \right) \quad (11)$$

donde P_{ref} es una presión parcial de referencia que se ha usado en estudios anteriores y es 0.15 atm para la reducción y $P_{ref}=0.10$ atm para la oxidación (Johansson y col., 2006b). P_{TGA} es la presión parcial del gas reactante utilizado en los experimentos de TGA.

2.4 Reactor de lecho fluidizado discontinuo para combustibles gaseosos

Se realizaron varios ciclos reducción-oxidación con distintos gases reductores en un lecho fluidizado discontinuo para investigar la distribución del gas producto y la variación de las propiedades químicas y físicas de las partículas de ilmenita con el número de ciclos.

La Figura 5 muestra la instalación experimental. Consiste en un sistema de alimentación de gas, un reactor de lecho fluidizado (55 mm d.i.) hecho de Kanthal, dos filtros que recuperaban los sólidos elutriados del lecho y que trabajan alternativamente, y el sistema de análisis de gas. Todo el reactor de lecho fluidizado está dentro de un horno eléctrico. El sistema de alimentación de gas permite la introducción de gas combustible (mezclas de CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O y N_2) durante la reducción y una mezcla de aire con N_2 para la oxidación de ilmenita. Se introducía N_2 entre los dos periodos durante 2 min para purgar y evitar el contacto entre el gas combustible y el aire. Para suministrar vapor se usa un controlador de flujo másico para agua, la cual se calienta y evapora después con una resistencia eléctrica en la propia tubería del gas alimentado. El cambio de gases entre la reducción, oxidación o purga se hace con una válvula de tres vías.

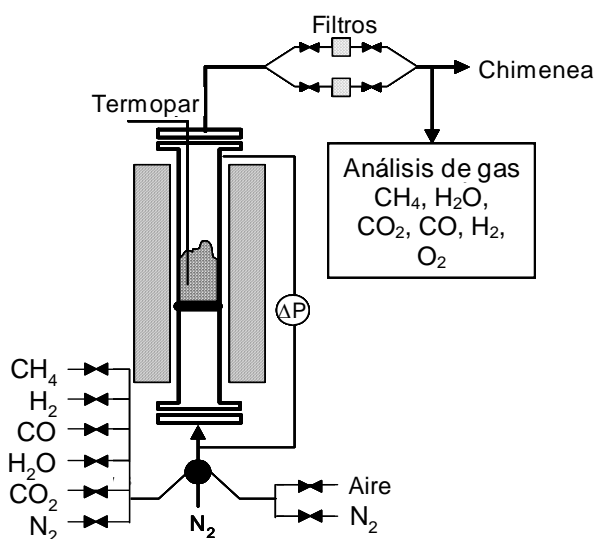


Figura 5. Montaje usado para experimentos multiciclo en un lecho fluidizado discontinuo.

La pérdida de carga diferencial en el lecho se mide mediante dos sondas de presión conectadas en la parte inferior y superior del reactor, y se utilizan para detectar posibles problemas de aglomeración en el lecho. El progreso de la reacción se determina mediante el análisis del gas a la salida del reactor. El sistema de análisis de gas consiste en varios analizadores de gas conectados en línea. Se miden las concentraciones en base seca de CH_4 , CO y CO_2 , empleando un analizador infrarrojo no-dispersivo (NDIR) e H_2 mediante conductividad térmica. La concentración de O_2 se determina con un analizador paramagnético. El contenido de agua se mide mediante un analizador de infrarrojo por

Transformada de Fourier (FTIR Gasmet Cx-4000). Los datos se recogen con un dispositivo de registro conectado a un ordenador. La concentración de gas se corrige considerando la dispersión de flujo en la línea de muestra y los analizadores. Por tanto, la concentración real de los gases a la salida se obtuvo con un método de deconvolución similar al que se puede encontrar en Abad y col. (2006). Para medir la velocidad de atrición, las partículas elutriadas del reactor de lecho fluidizado se retenían en un filtro y se pesaban cada 10 ciclos, considerando para el cálculo de la atrición las partículas de tamaño inferior a $+40\ \mu\text{m}$.

Evaluación de datos

A partir de la distribución de gas producto se puede calcular la velocidad de transferencia de oxígeno, $r_o(t)$, de la ilmenita al gas combustible en caso de la reacción de reducción, así como del oxígeno en el aire a la ilmenita en caso de la reacción de oxidación, en función del tiempo de reacción:

$$\text{Para CH}_4, \text{CO y H}_2: \quad r_o(t) = (y_{\text{CO}} + 2y_{\text{CO}_2} + y_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{out}} \cdot F_{\text{out}} - (y_{\text{H}_2\text{O}} + 2y_{\text{CO}_2})_{\text{in}} \cdot F_{\text{in}} \quad (12)$$

$$\text{Para O}_2: \quad r_o(t) = 2 \cdot (y_{\text{O}_2})_{\text{out}} \cdot F_{\text{out}} - 2 \cdot (y_{\text{O}_2})_{\text{in}} \cdot F_{\text{in}} \quad (13)$$

donde F_{in} y F_{out} son los flujos molares de las corrientes de gas de entrada y salida respectivamente y y_i la fracción molar del gas i .

La conversión en base másica, ω , se puede calcular con las Ecs. (14) y (15), donde ω_{red} y ω_{ox} son las conversiones respectivas de reducción y oxidación alcanzadas en el periodo previo.

$$\text{Para la reducción: } \omega(t) = \omega_{\text{ox}} - \frac{M_o}{m_{\text{ox}}} \int_{t_{r,0}}^t r_o(t) dt \quad (14)$$

$$\text{Para la oxidación: } \omega(t) = \omega_{\text{red}} - \frac{M_o}{m_{\text{ox}}} \int_{t_{r,0}}^t r_o(t) dt \quad (15)$$

Se empleó un índice de velocidad normalizado con el objetivo de evaluar la velocidad de reacción de ilmenita con todos los combustibles gaseosos probados antes y después de la

activación. Este índice resulta útil para comparar la reactividad de diferentes transportadores de oxígeno. Su definición es similar a la mostrada en la sección de análisis con TGA, y en este caso la velocidad normalizada se calcula con la velocidad experimental considerando reacción en flujo pistón y que el orden de reacción es 1:

$$\text{Indice de velocidad}(\% / \text{min}) = 60 \cdot 100 \left(\frac{d\omega}{dt} \right)_{\text{norm}} = 60 \cdot 100 \left(\frac{d\omega}{dt} \right)_{\text{exp}} \frac{P_{\text{ref}}}{P_m} \quad (16)$$

siendo P_m la presión parcial media del gas combustible en el reactor, que se calcula con el coeficiente de expansión de la mezcla de gas ε_g , y las presiones parciales del gas combustible a la entrada y salida del reactor (Levenspiel, 1997).

$$P_m = \frac{(P_{\text{in}} - P_{\text{out}}) / (P_{\text{in}} + \varepsilon_g \cdot P_{\text{out}})}{\frac{(P_{\text{out}} - P_{\text{in}}) \cdot \varepsilon_g}{(P_{\text{in}} + \varepsilon_g \cdot P_{\text{out}})} + (1 + \varepsilon_g) \ln \left(\frac{P_{\text{in}} + \varepsilon_g \cdot P_{\text{out}}}{(1 + \varepsilon_g) P_{\text{out}}} \right)} \quad (17)$$

Para comparar entre diferentes experimentos, se propone el parámetro del rendimiento a oxígeno, γ_o , calculado con la Ec. (18). γ_o indica cuánto se ha oxidado el combustible en cada momento del periodo de reducción. El rendimiento a oxígeno se define como el oxígeno ganado por el combustible para su oxidación dividido por el oxígeno necesario para oxidar totalmente el combustible. Así, $\gamma_o = 1$ corresponde a la conversión completa del combustible a CO_2 y H_2O .

$$\gamma_o(t) = \frac{r_o(t)}{(4\gamma_{\text{CH}_4} + \gamma_{\text{CO}} + \gamma_{\text{H}_2})_{\text{in}} \cdot F_{\text{in}}} \quad (18)$$

2.5 Reactor de lecho fluidizado discontinuo para combustibles sólidos

Los experimentos se realizaron en una instalación que consiste en un reactor de lecho fluidizado discontinuo, un sistema de alimentación de gas y otro de alimentación de

combustible sólido por cargas y el sistema de análisis de gas en continuo. La Figura 6 muestra un esquema de dicha instalación. El reactor de lecho fluidizado (55 mm d.i. y 700 mm de altura) se calienta eléctricamente con un horno y tiene una zona de precalentamiento justo por debajo de la placa distribuidora. La temperatura del lecho se mide con un termopar introducido en el seno del lecho. El reactor tiene tomas de presión para medir la presión absoluta en el lecho y la pérdida de carga. Se podían detectar posibles problemas de aglomeración y defluidización cuando se producía una caída brusca en la pérdida de carga durante la operación. La toma de presión también era útil para advertir un posible bloqueo en las tuberías debido a partículas elutriadas o la condensación de alquitranes en puntos fríos.

El reactor se cargaba con 400 g de ilmenita. En algunos experimentos se usó arena (+200-400 μm) en vez de ilmenita. La alimentación del combustible sólido se hace mediante un tubo que terminaba 3 cm por encima de la placa distribuidora y a unos 5-6 cm debajo del nivel superior de partículas fluidizadas, de modo que el char se alimenta dentro del lecho fluidizado. La parte superior del tubo consta de un sistema de válvulas que crea un depósito donde se coloca el combustible. Después el depósito se presuriza con nitrógeno para asegurar una alimentación rápida del char.

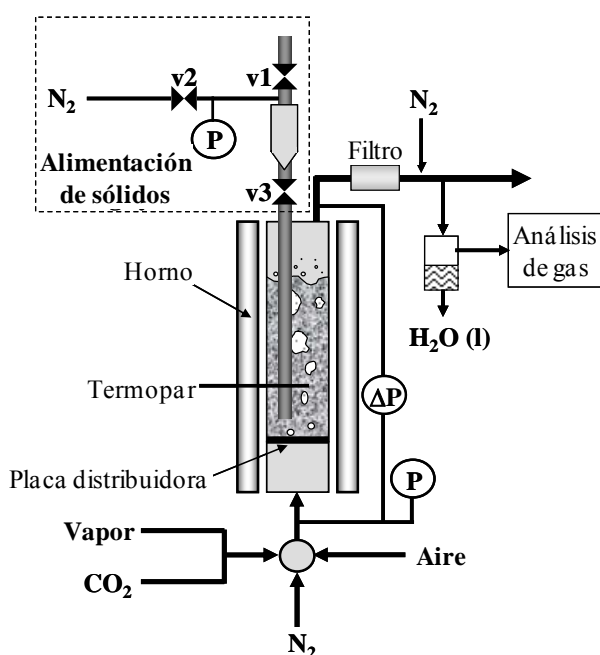


Figura 6. Esquema de la instalación de laboratorio.

El sistema de alimentación de gas tiene varios controladores de caudal másico conectados a una válvula automática de tres vías. Así se podía alimentar alternativamente aire, N_2 o una mezcla de $H_2O:CO_2$. El vapor se obtiene mediante evaporación, con un calentador de resistencia, de un flujo de agua conocido suministrado por una bomba peristáltica. Distintos analizadores de gas medían continuamente la composición del gas a la salida del reactor tras la condensación del agua. Como en la mayoría de los casos el gas estaba principalmente compuesto de vapor, se introducía posteriormente una corriente de N_2 de 90 LN/h para asegurar que los analizadores tuvieran alimentación continua de gas seco. Este N_2 también se utilizó para calcular los caudales de las corrientes de gas de salida mediante el balance a N_2 .

Evaluación de datos

La evolución de la conversión de char, X_{char} , con el tiempo se calculó integrando la velocidad de conversión de char, $r_C(t)$, que se obtiene con un balance de masa al carbono en forma gaseosa.

$$X_{char}(t) = \frac{1}{N_{C,char}} \int_0^t r_C(t) dt \quad (19)$$

$$r_C(t) = (\gamma_{CO_2} + \gamma_{CO})F_{out} - F_{CO_2,in} \quad (20)$$

siendo $N_{C,char}$ el número de moles de carbono alimentados al reactor. La velocidad de conversión de char instantánea, $r_{C,inst}$, se calcula como la velocidad de gasificación dividida entre la cantidad de carbono no gasificado que está todavía en el reactor.

$$r_{C,inst}(t) = \frac{r_C(t)}{N_{C,char} - \int_0^t r_C(t) dt} \quad (21)$$

La conversión de la ilmenita en el lecho fluidizado para la reacción de reducción, X_r , se puede calcular con la integración de $r_O(t)$ con el tiempo:

$$X_r(t) = \frac{1}{N_{O,ilm}} \int_0^t r_O(t) dt \quad (22)$$

$r_O(t)$ es la velocidad de transferencia de oxígeno de la ilmenita al gas combustible, y se calcula con un balance de oxígeno:

$$r_O(t) = \left[F_{out} (2y_{CO_2} + y_{CO}) - 2F_{CO_2,in} \right] + \left[F_{H_2O,out} - F_{H_2O,in} \right] \quad (23)$$

$N_{O,ilm}$ son los moles de oxígeno en la ilmenita activos para el proceso CLC y se calculan:

$$N_{O,ilm} = \frac{m_o R_{O,ilm}}{M_O} \quad (24)$$

La conversión de los productos de gasificación (CO y H₂) a CO₂ y H₂O por reacción con las partículas de ilmenita se evaluó mediante la eficacia de combustión, η_c . Se define como el oxígeno ganado por el combustible durante su oxidación, dividido entre el oxígeno necesario para oxidar completamente el combustible. Aquí, η_c se calcula con la Ec. (25).

$$\eta_c(t) = \frac{r_O(t)}{2r_C(t)} \quad (25)$$

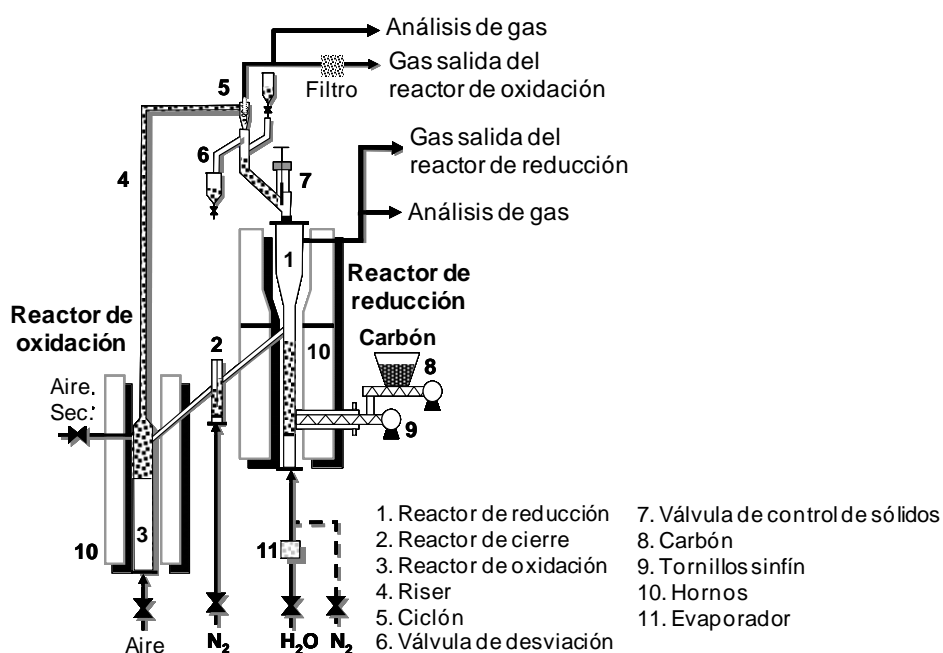
2.6 Unidad CLC en continuo ICB-CSIC-s1 para combustibles sólidos

La Figura 7 muestra un esquema de la planta de combustión con transportadores sólidos de oxígeno en continuo ICB-CSIC-s1 para combustibles sólidos utilizada. El sistema CLC se compone básicamente de dos reactores de lecho fluidizado interconectados, el reactor de reducción (FR) (1) y el reactor de oxidación (AR) (3) unidos por un reactor de cierre (2), un riser (4) para transportar sólidos del reactor de oxidación al de reducción, un ciclón para recuperar sólidos elutriados (5) y una válvula de sólidos (7) para controlar la circulación de sólidos que entra al reactor de reducción.

El reactor de reducción consiste en un lecho fluidizado burbujeante con 5 cm d.i. y 20 cm de altura de lecho. El carbón (8) se alimenta con un tornillo sinfín en la parte inferior del lecho, situado encima de la placa distribuidora del reactor de reducción para maximizar el tiempo que la materia volátil está en contacto con el lecho. El tornillo sinfín (9) tiene dos etapas: la primera con velocidad variable para controlar el flujo de carbón, y el segundo con una velocidad de rotación alta para evitar la pirólisis de carbón en el tornillo. En el comienzo del tornillo se introduce un flujo pequeño de N_2 de 18 L_N/h para evitar un posible reflujo de volátiles o la entrada de vapor. El flujo de carbón se varió de 33 a 100 g/h, correspondientes a una potencia entre 200 y 580 W_t . El reactor de reducción se fluidizó con mezclas $H_2O:CO_2$, que también actuaban como agente gasificante. En el reactor de reducción se introdujo un flujo de agente gasificante entre 110 y 190 L_N/h (correspondiente a velocidades de gas de 0.07-0.12 m/s a 900 °C). En el reactor de reducción el transportador se reduce por la materia volátil y los productos de gasificación del carbón. Las partículas de transportador reducidas rebosan hacia un reactor de cierre de lecho fluidizado con forma de U y un diámetro interno de 5 cm antes de pasar al reactor de oxidación. El reactor de cierre se fluidizaba con 75 L_N/h N_2 y evitaba la mezcla de gas entre el combustible y el aire. Como esta planta no tiene sistema de separación de carbono, el char sin convertir del reactor de reducción iba al reactor de oxidación, donde se quemaba completamente, liberándose CO_2 .

La oxidación del transportador tiene lugar en el reactor de oxidación es un lecho fluidizado burbujeante de 8 cm d.i. y 10 cm de altura de lecho y usa aire como agente fluidizante. En este reactor el aire oxida el transportador que viene del reactor de reducción. Los flujos de gas introducidos en el reactor de oxidación eran 2100 L_N/h de aire primario y 400 L_N/h de aire secundario en la parte superior del lecho burbujeante para facilitar el arrastre de las partículas a través del riser y después al ciclón. Esto corresponde a una velocidad de gas en el reactor de oxidación de 0.1 m/s y una velocidad de gas total en el riser de 4.2 m/s a 900 °C. El N_2 y O_2 sin reaccionar atraviesan un filtro antes de salir por la chimenea. Las partículas oxidadas se recuperan en el ciclón y se envían a un depósito de sólidos, dejando al transportador listo para empezar un nuevo ciclo. Este depósito actúa de cierre, evitando fugas de gas entre el reactor de reducción y el riser. Las partículas de transportador vuelven al reactor de reducción por gravedad desde el depósito de sólidos a través de una válvula que controla la circulación de sólidos que entran en el reactor de reducción. Una válvula de

Debido a su tamaño pequeño, el sistema no es autotérmico y se calienta con varios hornos para controlar independientemente la temperatura del reactor de oxidación, de reducción y de su freeboard. La temperatura en el reactor de oxidación se mantuvo a unos 940 °C y en el reactor de reducción se varió entre 820 °C y 950 °C. El freeboard del reactor de reducción se mantuvo a una temperatura constante de aproximadamente 900 °C en todos los experimentos. También se monitorizaban las pérdidas de presión en lugares importantes del sistema, tales como el lecho del reactor de reducción, el lecho del reactor de oxidación y el reactor de cierre.



En las corrientes de salida del reactor de reducción y oxidación se analizaban en continuo CO, CO₂, H₂, CH₄, y O₂. Todos los datos se recogían con un dispositivo de registro conectado a un ordenador. En algunos experimentos seleccionados se determinó la cantidad de alquitranes presentes en los gases de salida del reactor de reducción siguiendo un

protocolo de medida de alquitranes (Simell y col., 2000). Se recogían H₂O y alquitranes por absorción en isopropanol en ocho frascos lavadores refrigerados colocados en serie. Se usaron dos baños refrigerados: el primero tenía dos frascos vacíos y el segundo contenía los otros seis con isopropanol a -18 °C. Estos frascos recuperaban la mayoría de la humedad y componentes aromáticos de los alquitranes (estireno, indeno, benceno, etc.) e hidrocarburos aromáticos policíclicos ligeros (PAHs). También se tomaron muestras de gas de la corriente de salida del reactor de reducción para medir los componentes por cromatografía de gas.

Evaluación de datos

Los parámetros que indican la eficacia del proceso son la captura de CO₂ y la eficacia de combustión. La captura de CO₂ es la eliminación del CO₂ que de otro modo se emitiría a la atmósfera. La motivación de esta tecnología es obtener una alta captura de CO₂ durante la generación de energía. La eficacia de captura de CO₂, η_{CC} , se define aquí como la fracción de carbono alimentado que se convierte en gas en el reactor de reducción.

$$\eta_{CC} = \frac{[F_{CO_2,FR} + F_{CO,FR} + F_{CH_4,FR}]_{out} - [F_{CO_2,FR}]_{in}}{[F_{CO_2,FR} + F_{CO,FR} + F_{CH_4,FR}]_{out} + F_{CO_2,AR} - [F_{CO_2,FR}]_{in}} \quad (26)$$

El CO₂ capturado en el sistema es el carbono contenido en los volátiles más el que ha sido gasificado. Por tanto, η_{CC} depende de la fracción de char gasificado.

El carbono medido en los gases procedentes del reactor de reducción y de oxidación podía ser menor que el carbono presente en el carbón introducido a causa de la elutriación de char en algunos experimentos. La corriente de char elutriado se calculó como la diferencia entre el carbono del carbón alimentado y el carbono medido en las corrientes de salida de los reactores de reducción y oxidación. El char efectivo se calculó como el char alimentado que no se había elutriado del reactor de reducción, y se consideró este como el char alimentado al reactor de reducción en los cálculos. Conviene destacar que en una planta industrial el posible char elutriado sería recogido en un ciclón y reintroducido al reactor de reducción.

Para estudiar más profundamente el sistema en cuanto a la captura de CO₂, hay que investigar la etapa de gasificación. La conversión de char, X_{char} , se define como la fracción de carbono en el char que se gasifica y libera con el flujo de salida del reactor de reducción:

$$X_{\text{char}} = \frac{F_{\text{C, char eff}} - F_{\text{CO}_2, \text{AR}}}{F_{\text{C, char eff}}} = \frac{[F_{\text{CO}_2, \text{FR}} + F_{\text{CO, FR}} + F_{\text{CH}_4, \text{FR}} - F_{\text{C, vol}}]_{\text{out}} - [F_{\text{CO}_2, \text{FR}}]_{\text{in}}}{[F_{\text{CO}_2, \text{FR}} + F_{\text{CO, FR}} + F_{\text{CH}_4, \text{FR}} + F_{\text{CO}_2, \text{AR}} - F_{\text{C, vol}}]_{\text{out}} - [F_{\text{CO}_2, \text{FR}}]_{\text{in}}} \quad (27)$$

$F_{\text{C, char eff}}$ es el flujo de carbono en el char efectivo introducido en el sistema CLC. El char gasificado en el reactor de reducción se calculó como la diferencia entre el carbono en los gases de salida del reactor de reducción, y el flujo de carbono procedente de la materia volátil. El contenido en carbono de los volátiles se calcula usando el análisis del carbón.

Se puede obtener un cálculo aproximado de la velocidad de gasificación de char usando un modelo simplificado. Para ello se considera que el reactor de reducción se comporta como un reactor de mezcla perfecta. Se supone que el char está en mezcla perfecta con los sólidos y que reacciona a una velocidad media ($-r_C$) que es proporcional a su masa (Levenspiel, 1997). Así, ($-r_C$) se calcula a partir de un balance de carbono en el reactor de reducción:

$$(-r_C) = \frac{1}{m_{\text{char}}} \frac{dm_{\text{char}}}{dt} = k \Rightarrow (-r_C) = \frac{X_{\text{char}} \cdot F_{\text{C, char eff}} \cdot M_C}{m_{\text{char, FR}}} \quad (28)$$

siendo M_C el peso atómico del carbono y $m_{\text{char, FR}}$ la masa de carbono en el char que está en el reactor de reducción, la cual se calcula con la masa de ilmenita en el reactor de reducción $m_{\text{ilm, FR}}$ y el caudal de circulación de sólidos F_{ilm} :

$$\frac{m_{\text{char, FR}}}{m_{\text{ilm, FR}}} = \frac{F_{\text{CO}_2, \text{AR}}}{F_{\text{ilm}}} \quad (29)$$

El tiempo medio de residencia del char, $t_{\text{m, char}}$, se calculó usando la conversión de char:

$$t_{\text{m, char}} = \frac{m_{\text{char, FR}}}{F_{\text{C, char eff}} \cdot M_C} = \frac{X_{\text{char}}}{(-r_C)} \quad (30)$$

Además, el tiempo medio de residencia de la ilmenita, $t_{m,ilm}$, se calculó con la Ec. (31).

$$t_{m,ilm} = \frac{m_{ilm,FR}}{F_{ilm}} \quad (31)$$

La eficacia de combustión del reactor de reducción, $\eta_{comb FR}$, mide la conversión de gas en el reactor de reducción y representa cuánto se han oxidado los volátiles y los productos de gasificación por reacción con el transportador de oxígeno. Se define como la fracción de la demanda de oxígeno por los volátiles y productos de gasificación que suministra el transportador en el reactor de reducción. Por tanto, depende de la velocidad de reacción de la ilmenita con los combustibles gaseosos y de la cantidad de gases generados por el carbón en el reactor de reducción. El oxígeno suministrado por la ilmenita se calcula con las especies que contienen oxígeno en los gases de salida del reactor de reducción. La suma de los volátiles y el char gasificado se calcula como el carbón efectivo introducido menos el char que se escapa al reactor de oxidación. $\eta_{comb FR}$ se calculó como:

$$\eta_{comb FR} = \frac{[0.5 \cdot F_{H_2O,FR} + F_{CO_2,FR} + 0.5 \cdot F_{CO,FR}]_{out} - [0.5 \cdot F_{H_2O,FR} + F_{CO_2,FR} + 0.5 \cdot O_{carbón,eff}]_{in}}{O_{2 demand carbón,eff} - F_{CO_2,AR}} \quad (32)$$

$O_{carbón,eff}$ es el oxígeno contenido en el flujo de carbón efectivo. $O_{2 demand carbón,eff}$ o demanda de oxígeno del carbón efectivo es el flujo de oxígeno necesario para quemar el combustible.

Una demanda de oxígeno Ω_{OD} puede definirse como la fracción de oxígeno que falta para conseguir combustión completa a CO_2 y H_2O en el gas producto del reactor de reducción comparado con el oxígeno demandado por los productos de desvolatilización y gasificación. Esta es la única cantidad de oxígeno necesaria para quemar el combustible completamente en el proceso iG-CLC y que debe suministrarse en una etapa posterior con O_2 puro. En esta tesis se usa habitualmente $\eta_{comb FR}$ porque es un parámetro conceptualmente más sencillo.

$$\Omega_{OD} = 1 - \eta_{comb FR} \quad (33)$$

La velocidad de transferencia de oxígeno por la ilmenita, $(-r_O)$, mide la velocidad de transferencia de oxígeno de la ilmenita al combustible. $(-r_O)$ se calcula como la diferencia de flujo de oxígeno a la entrada y salida contenido en los gases que contienen oxígeno (CO , CO_2 y H_2O), dividido por el inventario de la ilmenita:

$$(-r_O) = \frac{([F_{\text{H}_2\text{O,FR}} + 2F_{\text{CO}_2,\text{FR}} + F_{\text{CO,FR}}]_{\text{out}} - [F_{\text{H}_2\text{O,FR}} + 2F_{\text{CO}_2,\text{FR}} + O_{\text{coal,eff}}]_{\text{in}}) \cdot M_O}{m_{\text{ilm,FR}}} \quad (34)$$

La relación transportador a combustible, ϕ , mide cuánto oxígeno está disponible en el transportador de oxígeno circulante comparado con el oxígeno necesario para quemar el combustible alimentado. En condiciones estequiométricas la proporción ϕ es 1. Se define:

$$\phi = \frac{F_{\text{ilm}} \cdot R_{\text{O,ilm}}}{2 \cdot M_O \cdot O_{2 \text{ demand coal,eff}}} \quad (35)$$

2.7 Unidad CLC en continuo de 10 kW_t para combustibles sólidos

La planta de 10 kW_t que se ha utilizado se diseñó para CLC con combustibles sólidos y está en la Universidad Tecnológica de Chalmers. La Figura 8 muestra un esquema de toda la planta piloto. El sistema de reactores consiste en dos lechos fluidizados interconectados: (a) el reactor de reducción, donde el combustible se gasifica con vapor y los productos de gasificación son oxidados por el transportador, y (b) el reactor de oxidación, donde las partículas de transportador se oxidan con aire. Las partículas oxidadas regeneradas se dirigen a través de un (c) riser, que termina en un (d) ciclón que recircula el flujo de sólidos de vuelta al reactor de reducción. También hay dos reactores de cierre fluidizados con nitrógeno situados tras el ciclón (d) y en la conexión que va del reactor de reducción al de oxidación. La misión de los reactores de cierre es evitar mezcla de gas entre los reactores. En la Figura 8 también se representan los filtros de partículas, la alimentación de combustible, la unidad de generación de vapor y un cierre de agua que recoge los condensados y equilibra la presión en el reactor de reducción. Como el sistema no es auto-

térmico está encerrado en un horno que mantiene y controla la temperatura de los reactores.

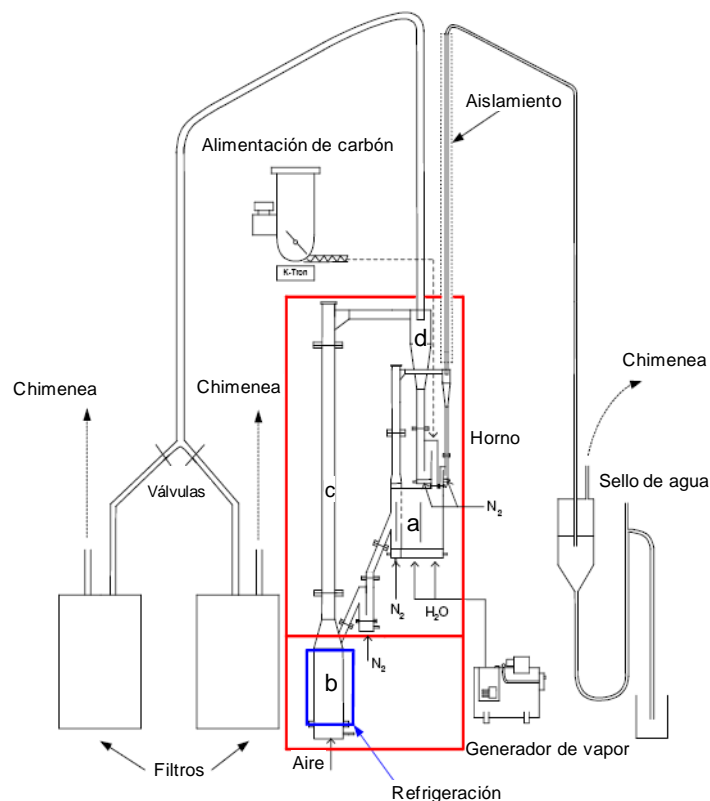


Figura 8. Esquema de la planta de 10 kW: a. Reactor de reducción, b. Reactor de oxidación, c. Riser, d. Ciclón.

El reactor de reducción tiene tres secciones principales: (1) una sección de baja velocidad, que era un lecho fluido burbujeante.; (2) un separador de carbono que tiene el objetivo de separar las partículas de char del flujo de sólidos que van del reactor de reducción al de oxidación; y (3) una sección de alta velocidad que permite incrementar el flujo en una recirculación interna aumentando el arrastre de transportador del reactor de reducción. La sección de baja velocidad se divide en dos partes separadas por una pared con una apertura inferior, a través de la cual se conducen las partículas. Se fluidiza con vapor y en este lecho se espera que ocurran todas las reacciones relacionadas con la conversión de char, es decir, su gasificación y la reacción de los productos de gasificación con el transportador. La recirculación de la sección de alta velocidad no se empleó en los experimentos de esta tesis.

El combustible se alimenta por una tubería vertical que termina encima del lecho. De ahí que la mayoría de los volátiles se liberaban encima del lecho y tenían poco contacto con el

transportador. Por ello esta unidad es útil para conocer el comportamiento de la gasificación de char con diferentes combustibles sólidos, pero no da información sobre la conversión de la materia volátil. Berguerand y Lyngfelt dan una descripción detallada de esta planta (2008a;b). El inventario de sólidos en la sección de baja velocidad era de unos 6 kg y el inventario total de ilmenita eran 15 kg. La densidad aparente de la ilmenita era 2100 kg/m³ y su tamaño de partícula era +90-250 µm. Para evaluar el efecto de la caliza en el proceso, se añadieron 4 kg de una caliza mejicana de densidad 1900 kg/m³ y un tamaño de partícula de +90-200 µm.

La planta estaba equipada con 40 transductores de presión. También se medían las temperaturas en el reactor de reducción y de oxidación, y en el ciclón. A la salida de los dos reactores hay sistemas de medida en continuo con analizadores Sick Maihak Sidor. De este modo se medían y registraban las concentraciones de CO, CO₂, y O₂ a la salida del reactor de oxidación y el CO, CO₂, O₂ y CH₄ a la salida del reactor de reducción. La concentración de H₂ también se medía en continuo con un analizador Rosemount NGA2000. Además, para confirmar las medidas de los otros analizadores, se tomaron muestras de gas del reactor de reducción en bolsas que se analizaban con un cromatógrafo Varian Micro-GC CP4900.

Los flujos de las distintas corrientes del reactor de reducción y los reactores de cierre se mantuvieron constantes durante todos los experimentos y se muestran en la Tabla 4. F_{LOVEL} es el flujo de vapor en la sección de baja velocidad del reactor de reducción; F_{CS} es el flujo de N₂ en el separador de carbono; F_{HIVEL} es el flujo de N₂ en la sección de alta velocidad; F_{HILS} y F_{LOLS} son los flujos de N₂ en el reactor de cierre superior e inferior y F_{FRLS} es el flujo de N₂ en el pequeño reactor de recirculación del reactor de reducción. Los flujos de agente fluidizante se controlaban y monitorizaban con controladores de flujo másico. El flujo de vapor de la sección de baja velocidad se controlaba con un generador de vapor. La evaluación de datos en esta unidad es la misma que para la unidad ICB-CSIC-s1.

Tabla 4. Flujos para el reactor de reducción y los reactores de cierre, en LN/min.

F _{LOVEL} (H ₂ O)	F _{CS} (N ₂)	F _{HIVEL} (N ₂)	F _{HILS} (N ₂)	F _{LOLS} (N ₂)	F _{FRLS} (N ₂)
21	6	2	4	4	2

3 Resultados y discusión

3.1 Propiedades de la ilmenita como transportador de oxígeno

El objetivo de esta sección (estudios publicados en los artículos I y III) fue analizar las principales características de la ilmenita como transportador de oxígeno en CLC y los cambios en sus propiedades con los ciclos redox bajo condiciones bien definidas. Antes del comienzo de la elaboración de esta tesis, había pocos estudios sobre el uso de ilmenita en CLC. Leion y col. (2008a,b) comprobaron la viabilidad de usar ilmenita para oxidar combustibles gaseosos. Vieron que la velocidad de reacción de la ilmenita aumentaba tras varios ciclos redox, pero no analizaron el proceso de activación. También observaron que la ilmenita es más reactiva con CO y H₂ que con CH₄, pero este estudio se hizo en lecho fluidizado discontinuo y no en TGA, donde puede analizarse la reactividad bajo condiciones bien definidas y sin limitaciones difusionales. Para investigar las propiedades de la ilmenita como transportador, se hicieron ciclos reducción-oxidación en TGA y en lecho fluidizado discontinuo, usando los productos principales de la desvolatilización y gasificación de carbón, es decir, CH₄, H₂ y CO, como agentes reductores. Se evaluaron las velocidades de reacción de la ilmenita con estos combustibles, así como el cambio en la reactividad tras 100 ciclos redox. También se hicieron experimentos con distintas mezclas H₂:CO para ver la influencia recíproca de ambos gases reductores en la velocidad de reacción. Además se estudió la oxidación de la ilmenita.

Como transportadores iniciales en los experimentos de TGA se utilizaron ilmenita fresca y previamente calcinada a 950 °C. Para los experimentos en el reactor discontinuo solo se empleó ilmenita calcinada como material inicial. Se determinaron las propiedades de la ilmenita fresca, calcinada y tras diferente número de ciclos redox y usando distintos gases reactantes. Se evaluaron sus cambios estructurales, así como las variaciones en su comportamiento tras un alto número de ciclos con un test de 100 ciclos en el reactor discontinuo. También se estudió la atrición y el comportamiento fluidodinámico de la ilmenita en lecho fluidizado.

Los componentes de la ilmenita que pueden usarse en la transferencia de oxígeno en iG-CLC son, considerándolos en su forma oxidada, Fe₂TiO₅ y Fe₂O₃. La Tabla 5 muestra el

rendimiento a oxígeno máximo para cada etapa de reducción en condiciones de equilibrio. La termodinámica muestra que se puede alcanzar combustión completa de CH₄, H₂ o CO cuando se reducen el Fe₂TiO₅ y Fe₂O₃ hasta FeTiO₃ y Fe₃O₄, respectivamente. Además, hay riesgo de aglomeración en la oxidación de FeO o Fe (Cho y col.,2006). Por lo tanto, es deseable impedir una mayor reducción para evitar una baja conversión del combustible.

Tabla 5. Rendimiento a oxígeno en condiciones de equilibrio para distintos gases reductores en presencia de Fe₂TiO₅ y Fe₂O₃ a 900°C.

Oxidado	Reducido	Rendimiento a oxígeno (γ _O);		
		CH ₄	CO	H ₂
Fe ₂ TiO ₅	FeO·TiO ₂	0.998	0.997	0.998
FeO·TiO ₂	Fe + TiO ₂	0.308	0.085	0.067
Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	1	1	1
Fe ₃ O ₄	Fe _{0.947} O	0.741	0.615	0.675
Fe _{0.947} O	Fe	0.523	0.325	0.385

Como ejemplo de reacción de reducción, las reacciones (36-37) muestran las reacciones de H₂ con los dos componentes que llevan a cabo la transferencia de oxígeno y las reacciones (38-39) son sus oxidaciones posteriores.



3.1.1 Reactividad de la ilmenita: Activación

Activación con CH₄, CO y H₂ en TGA

Se investigaron las condiciones en las que ocurre el proceso de activación de la ilmenita, la velocidad de activación y si la velocidad de reacción de la ilmenita activada se mantiene tras muchos ciclos redox. Se realizaron varios ciclos reducción-oxidación en TGA para analizar

la reactividad de la ilmenita fresca y calcinada. Los tiempos de reducción y oxidación para cada ciclo se fijaron en 30 min. Los agentes reductores usados fueron 15% CH_4 +20% H_2O , 15% H_2 +20% H_2O o 15% CO +20% CO_2 . En estas condiciones todo el Fe^{3+} de la ilmenita se redujo a Fe^{2+} , es decir, las especies finales principales eran FeTiO_3 y FeO . La Figura 9 muestra las variaciones de masa que se producen en la ilmenita fresca en este experimento en TGA con CH_4 como gas reductor y la siguiente oxidación con aire. Al principio la ilmenita no estaba completamente reducida u oxidada tras el tiempo de reacción fijado. Sin embargo, había un aumento en ambos grados de reducción y oxidación durante los ciclos redox repetidos. La pérdida de masa se considera que se debe a la transferencia de oxígeno exclusivamente y se estabilizó tras 4 ciclos. En este estudio se empleó una conversión normalizada para analizar los cambios en la reactividad de la ilmenita. Se calculó considerando que la conversión normalizada era 1 cuando el Fe^{3+} presente en la ilmenita se reducía a Fe^{2+} . En estas condiciones la pérdida de masa debida al oxígeno transferido era 4.8%, como se ve en la Figura 9.

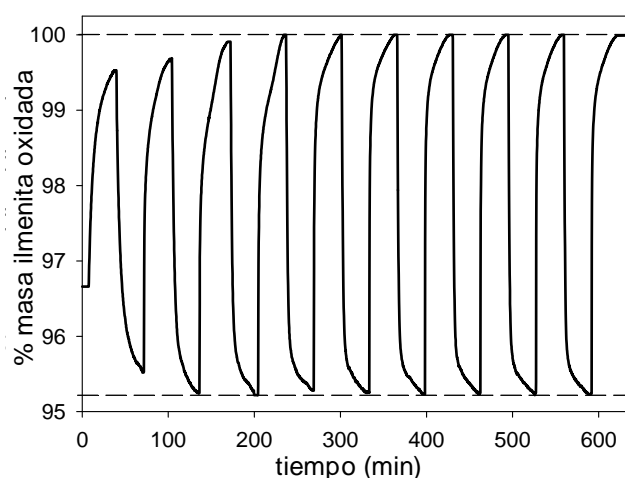


Figura 9. Variación de masa durante ciclos redox en TGA. Material inicial: ilmenita fresca. Tiempo de reducción y oxidación: 30 min. Gas reductor: 15% CH_4 + 20% H_2O . $T=900^\circ\text{C}$.

La Figura 10 muestra la conversión normalizada para las reacciones de reducción, $X_{N,r}$, y oxidación, $X_{N,o}$, con el tiempo para ciclos consecutivos de ilmenita fresca. El gas reductor era 15% CH_4 +20% H_2O y las oxidaciones se hacían en aire. Aunque la ilmenita presenta inicialmente una reactividad bastante baja, tenía una ganancia gradual en su velocidad de reacción. La reactividad aumentaba hasta un valor máximo tras 4 ciclos y se estabilizaba. Este incremento era más pronunciado en la reducción que en la oxidación, porque la

reactividad inicial de oxidación de la ilmenita es relativamente elevada, con $X_{N,o}=0.25$ en menos de 9 segundos para la ilmenita fresca. Tras 4 ciclos hechos en TGA se alcanzó una conversión normalizada de 0.8 en 2 min para la reducción y 3 min para la oxidación. En este momento se podía considerar que la ilmenita había alcanzado su velocidad de conversión máxima para la reducción y la oxidación. En resumen, se observó un proceso de activación que hizo que la reactividad aumentase durante los primeros ciclos redox. Además se puede ver que la velocidad de oxidación disminuía gradualmente a valores altos de conversión ($X_{N,o} > 0.8$), y se obtenía conversión completa tras 30 min. Este hecho indica que hay un cambio en la resistencia que controla la reacción o que la oxidación ocurre en dos etapas consecutivas. Se observó un comportamiento similar con los ciclos redox usando H_2 y CO como gases reductores. La principal consecuencia de que la ilmenita sea más reactiva es que se necesitarán menores inventarios de transportador en los reactores.

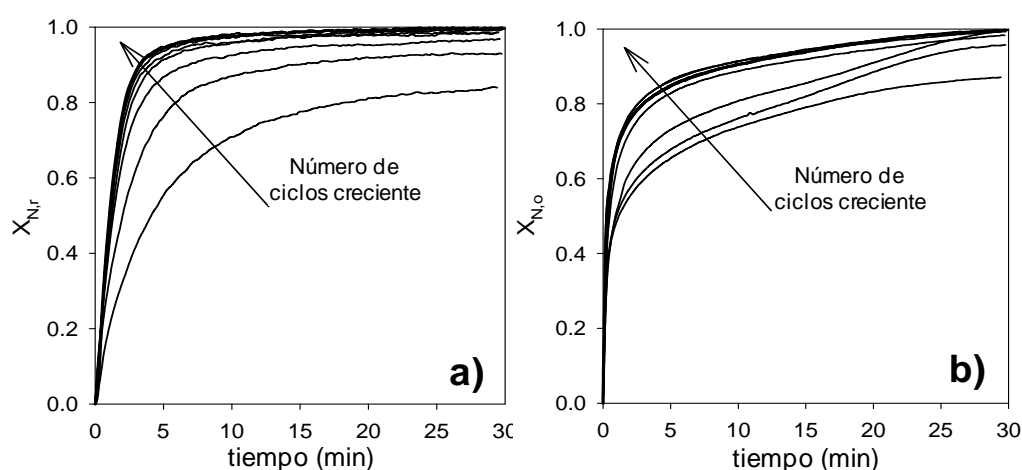


Figura 10. Conversión normalizada durante la a) reducción y b) oxidación en TGA de ilmenita fresca vs. tiempo tras varios ciclos. Gas reductor: 15% CH_4 +20% H_2O . $T=900^{\circ}C$.

Efecto de la pre-oxidación en la activación

Se sometieron a ciclos alternativos reducción-oxidación muestras de ilmenita fresca y calcinada empleando CH_4 , H_2 o CO como gases reductores en TGA. Se hicieron cien ciclos y los periodos de reducción y oxidación fueron de un minuto. Tanto la ilmenita fresca como calcinada alcanzan la misma variación de conversión tras la activación, pero la ilmenita calcinada se activó antes. Al usar 15 %vol. CH_4 como gas reductor, para la ilmenita fresca se necesitaron 40 ciclos para la activación y estabilización, mientras que 30 ciclos eran

suficientes para activar a la ilmenita calcinada. Por ello, una calcinación previa tiene un efecto positivo en la reactividad del transportador y la velocidad de la activación. Se observó un comportamiento similar al usar otros gases reductores (15 %vol. H_2 o 15 %vol. CO), pero en estos casos la ilmenita se activó en 9 ciclos con H_2 y en 20 ciclos con CO.

Activación con CH_4 , CO, H_2 y gas de síntesis en lecho fluidizado

La activación de la ilmenita con los gases principales implicados en el proceso, es decir CH_4 , H_2 o CO, también se analizó en lecho fluidizado discontinuo, porque ahí las reacciones ocurren en condiciones similares al proceso real. Se estudió también el efecto del proceso de activación de ilmenita, a lo largo de ciclos redox consecutivos, en la distribución del gas producto. El inventario total de sólidos en el reactor fue 500 g de ilmenita calcinada. El transportador se expuso a condiciones alternativas reductoras y oxidantes a 900 °C. Las condiciones reductoras de los experimentos realizados se muestran en la Tabla 6. Todos los flujos reductores tienen la misma demanda de oxígeno. La velocidad de gas para los experimentos con CH_4 fue de 0.15 m/s y para el resto fue 0.3 m/s.

Tabla 6. Condiciones experimentales durante el periodo de reducción en el lecho fluidizado discontinuo para los experimentos 1 a 4. N_2 hasta completar balance. $T=900$ °C.

Exp.	Composición (%vol.)					$H_2:CO$	Tiempo de reducción(s)	Número de ciclos	Inventario de sólidos (kg/MW _t)
	CH_4	H_2	CO	H_2O	CO_2				
1	25	-	-	10	-	-	300	23	670
2	-	-	50	-	20	0:100	240	20	480
3	-	50	-	20	-	100:0	180	20	560
4	-	21.5	28.5	8	8.2	43:57	240	100	250

La Figura 11 muestra la concentración de CO_2 en base seca o la concentración de H_2O durante periodos de reducción consecutivos cuando se utilizaba CH_4 , CO y H_2 como gases reductores. También se muestran las fracciones máximas de CO_2 o H_2O correspondientes si se alcanzase combustión completa. Para cada gas reductor, había un aumento en el porcentaje de CO_2 y/o H_2O en el gas producto con los ciclos porque la ilmenita tenía una ganancia gradual en su velocidad de reacción. Tras varios ciclos redox, la reactividad de la

ilmenita se estabilizaba y las concentraciones de CO_2 y/o H_2O alcanzaban sus valores más altos. Es decir, se vio un proceso de activación durante los ciclos redox iniciales.

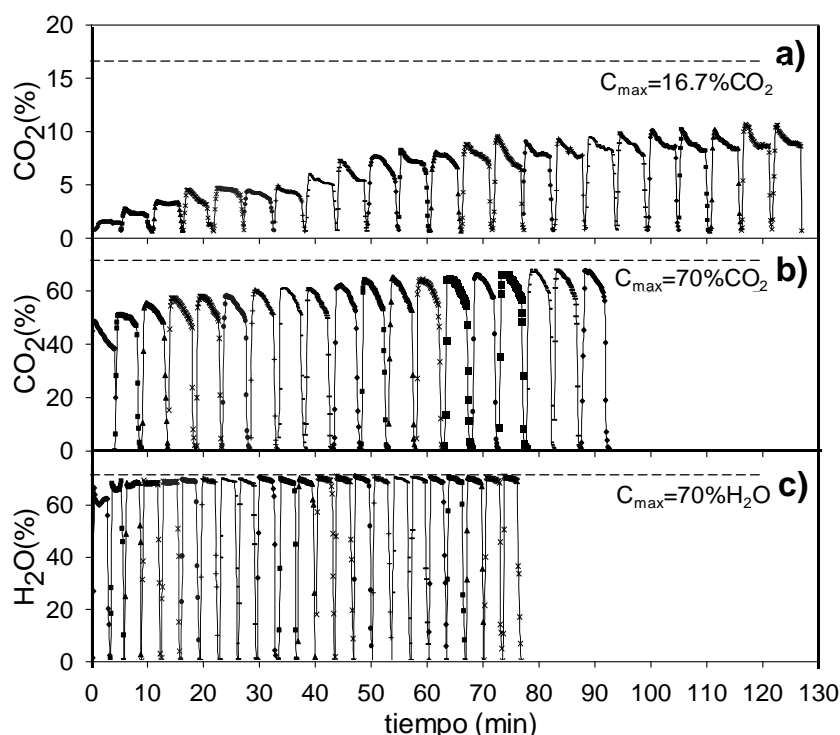


Figura 11. Fracción de CO_2 o H_2O en el gas producto (base húmeda) durante reducciones consecutivas en lecho fluidizado discontinuo, para a) CH_4 , b) CO y c) H_2 como gases reductores. Se han quitado los intervalos entre las reducciones. C_{max} : Fracción máx. de CO_2 o H_2O si hay combustión completa. Condiciones experimentales en Tabla 6. $T=900^\circ\text{C}$.

La reacción con H_2 era más rápida que con CO , y se obtuvo casi conversión completa de H_2 en el reactor de lecho fluidizado discontinuo. Se encontró una reactividad más baja para CH_4 , pues CH_4 era el gas menos convertido. Durante la combustión de CH_4 se vieron cantidades despreciables de H_2 o CO . La activación de la ilmenita dependía del gas usado como combustible, es decir, CH_4 , H_2 o CO . De ahí que al usar CH_4 se activó tras unos 20 ciclos, para CO tras unos 10 ciclos y fue más rápida para H_2 , pues se necesitaban 3-4 ciclos. Cuanto más reactivo era el combustible, menor número de ciclos se necesitaban para activar las partículas de ilmenita.

Se realizó un experimento de larga duración en lecho fluidizado discontinuo. Para ello se hicieron 100 ciclos redox con gas de síntesis como gas reductor (ver condiciones en la Tabla 6). El gas de síntesis tenía una composición que estaba en equilibrio Water-Gas Shift. Se

observó muy poco H_2 en el gas de salida al comienzo de los periodos de reducción: sobre 1-2%. El contenido en CO era sobre un 2.4%. La Figura 12 muestra la variación en el rendimiento a oxígeno, γ_O , con respecto a la conversión de la ilmenita para varios periodos de reducción de los 100 ciclos redox. Al centrarse solo en los primeros 1.5 minutos de cada reducción, se ve que el rendimiento a oxígeno aumentaba durante los primeros 10 ciclos y alcanzaba un valor máximo de 98%, debido a la activación de la ilmenita. Este valor máximo, que se obtenía para ω entre 1 y 0.99, se mantenía a lo largo de los ciclos, lo cual indica que la ilmenita conservaba su velocidad de reacción y no se desactivaba.

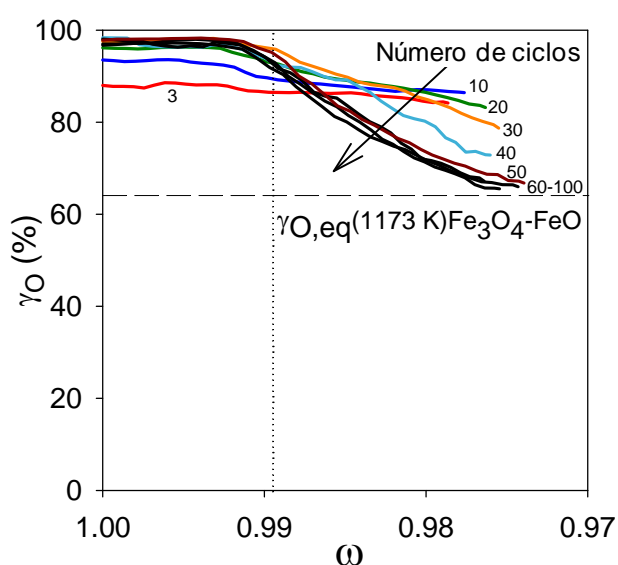


Figura 12. Variación del rendimiento a oxígeno vs. conversión en base másica de ilmenita para varios periodos de reducción en un experimento en 100 ciclos redox en lecho fluidizado discontinuo con gas de síntesis como agente reductor. $T=900^{\circ}C$.

Por otro lado, tras 1.5 minutos y una conversión en base másica ω mayor a 0.99, había una disminución en el rendimiento a oxígeno a partir del ciclo 20. En la Figura 12 se puede ver que el γ_O alcanzado tras muchos ciclos era cercano al γ_O correspondiente al equilibrio $Fe_3O_4 \leftrightarrow FeO$. Esto significa que la capacidad de transporte de oxígeno disminuía con el número de ciclos, y además la reducción de Fe_3O_4 a FeO no es adecuada en CLC para conseguir combustión completa a CO_2 y H_2O .

Activación de la ilmenita con char de carbón

Ya que este proceso se quiere aplicar realmente a combustible sólidos, la activación de la ilmenita también se estudió empleando combustibles sólidos en lecho fluidizado discontinuo. Se realizaron 16 ciclos redox consecutivos usando ilmenita calcinada como material inicial y vapor como agente fluidizante. Cada periodo de reducción consistía en dos cargas consecutivas de 1.5 g de char. La segunda carga, en el mismo periodo, se introducía para conseguir una mayor reducción del transportador. Tras el periodo de reducción, el material de lecho se oxidaba con aire. Se encontró que de la misma forma que con combustibles gaseosos en TGA y lecho fluidizado discontinuo, al usar char como combustible también se da un proceso de activación. Efectivamente, había un descenso en el producto de gasificación CO sin convertir (ver Figura 13) con el número de ciclos, acompañado de un incremento en el CO₂ generado. De modo similar, la concentración de H₂ también disminuía con el número de ciclos.

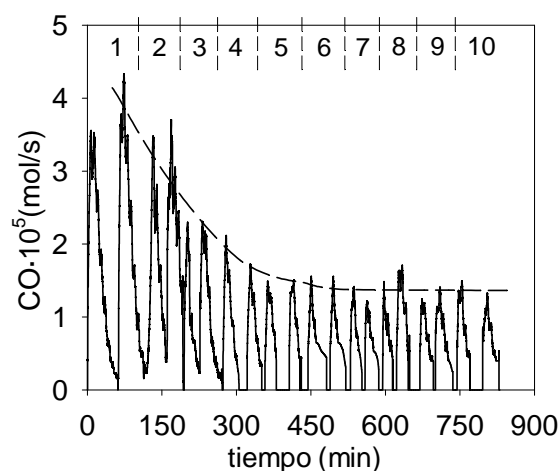


Figura 13. Flujo molar de CO en el gas producto vs. tiempo en 10 ciclos de reducción. Ciclos consistentes en 2 cargas de char, 1.5 g cada una, en lecho fluidizado discontinuo. Los intervalos entre las reducciones están eliminados. Agente gasificante: vapor. T=900 °C.

Tras varios ciclos redox no se advertía un descenso substancial en las concentraciones de CO o H₂ o un aumento en la concentración de CO₂, que alcanzaba su valor máximo. Esto demostró que la ilmenita sufría una activación en su reactividad usando char como combustible durante los 6 o 7 ciclos iniciales.

Activación en la oxidación

También se investigó la activación en la reacción de oxidación durante el experimento de 100 ciclos en lecho fluidizado discontinuo y usando gas de síntesis como agente reductor ($21.5\% \text{ H}_2 + 28.5\% \text{ CO} + 8\% \text{ H}_2\text{O} + 8.2\% \text{ CO}_2$), con periodos de reducción de 4 minutos. Tras cada periodo de reducción, el lecho de ilmenita se oxidaba completamente con aire diluido ($10\% \text{ O}_2$) en el periodo de oxidación con una velocidad de gas de 0.23 m/s . Al principio del periodo de oxidación no se veía oxígeno en el gas producido, ya que reaccionaba totalmente con la ilmenita. Tras este periodo, aparecía la curva de ruptura de oxígeno. Esta curva es diferente según la reactividad del transportador (Adánez y col., 2005). Para un número de ciclos mayor esta segunda etapa de reacción aparecía más tarde y a conversiones de oxidación superiores (ver Figura 14.a)) hasta que se obtenía una curva de ruptura prácticamente igual. Entonces se podía considerar que la ilmenita ya estaba activada para la oxidación. Este comportamiento coincidía con los resultados de TGA. Para una conversión en base másica de 0.975 en los periodos de reducción previos, la activación para la reacción de oxidación necesitó 8 ciclos. La oxidación era rápida y se alcanzó una ilmenita completamente oxidada en cada ciclo.

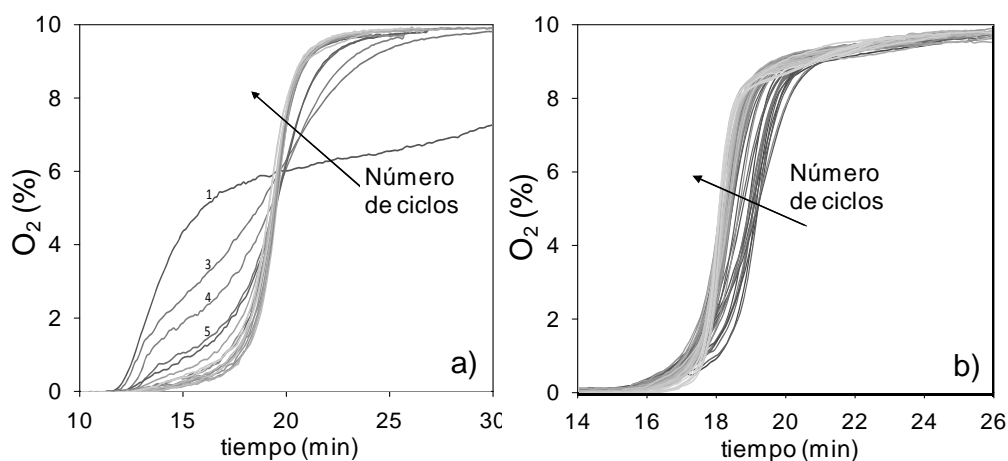


Figura 14. Perfiles de O_2 en el gas producto para a) 20 periodos de oxidación y b) siguientes oxidaciones en lecho fluidizado discontinuo del ciclo 20 al ciclo 100. Reducciones previas con gas de síntesis hasta una conversión $\omega \sim 0.975$. Oxidaciones con $10\% \text{ O}_2$. $T = 900^\circ \text{C}$.

En la Figura 14.b) se puede ver que si se integra el área bajo la curva de O_2 , la cantidad de oxígeno tomado por la ilmenita con el número de ciclos estaba disminuyendo gradualmente

de forma ligera. Esto se debía a que en el periodo de reducción previo la ilmenita se reducía menos, debido a que la capacidad de transferencia de oxígeno estaba disminuyendo.

3.1.2 Caracterización de la ilmenita

La Tabla 1 muestra las principales propiedades físicas y químicas de la ilmenita fresca, calcinada y activada utilizada como transportador en los experimentos de esta investigación. El mayor cambio con respecto a la ilmenita inicial era que la porosidad aumentó sustancialmente con los ciclos redox. En el experimento de 100 ciclos empleando gas de síntesis como agente reductor en lecho fluidizado discontinuo, la porosidad inicial de la ilmenita calcinada era 1.2%, tras 20 ciclos era 27.5% y tras 100 ciclos alcanzó el valor de 38%. La distribución de poros mostrada en la Figura 15 confirma que el tamaño medio de poro era de unos 30 nm, pero al aumentar la porosidad, la distribución de tamaño de poro se sitúa en diámetros de poro mayores y el tamaño medio de poro aumenta gradualmente con el número de ciclos y se forman poros más grandes.

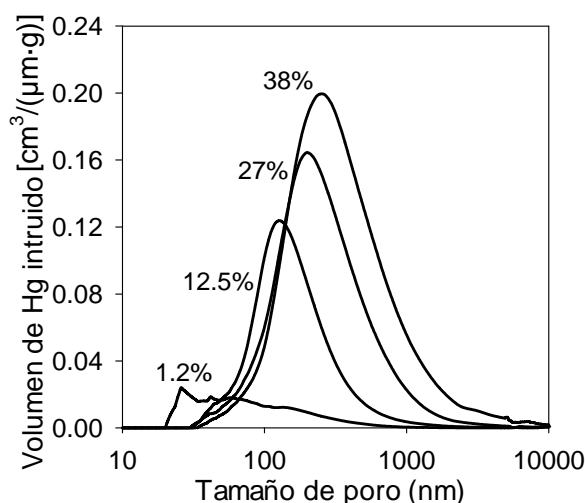


Figura 15. Distribución de poros de diferentes muestras de ilmenita con distinta porosidad tomadas tras varios ciclos redox en lecho fluidizado usando gas de síntesis como agente reductor (condiciones en la Tabla 6): Calcinada, tras 8 ciclos, tras 18 ciclos y tras 100 ciclos.

La Figura 16 muestra microfotografías SEM de la vista general y superficie externa de varias partículas que confirman el bajo desarrollo en porosidad de la ilmenita fresca y calcinada y la aparición de una forma granular de la superficie y porosidad con los ciclos redox.

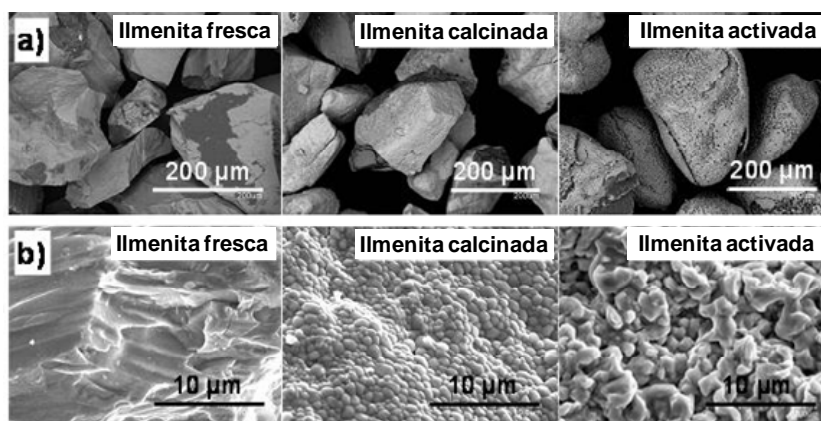


Figura 16. Imágenes SEM de a) Vista general de varias partículas, b) Superficie externa de partículas de ilmenita fresca, calcinada y tras exponerse a varios ciclos redox.

La Figura 17 muestra la evolución de la porosidad mediante fotografías SEM de partículas cortadas transversalmente de diferentes muestras tomadas del experimento de 100 ciclos hechos con gas de síntesis como agente reductor en lecho fluidizado discontinuo. A lo largo de los ciclos reducción-oxidación, hay una aparición continua de porosidad, siendo la porosidad final tras 100 ciclos redox del 38%. Además, se observó la generación gradual de una capa externa, ligeramente separada del resto de la partícula, que crece con el número de ciclos. Este espacio entre capa y núcleo también aumenta la porosidad medida de la partícula.

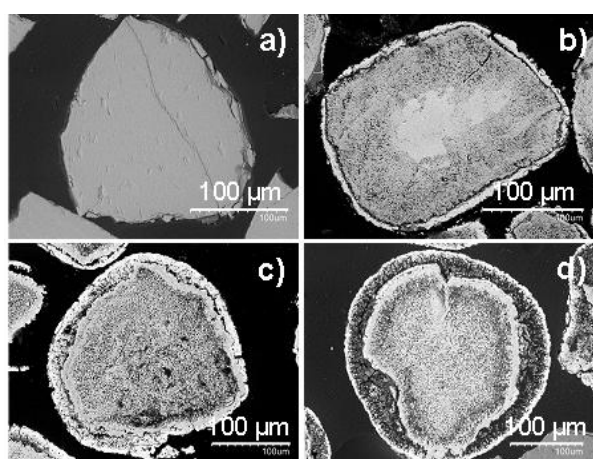


Figura 17. Imágenes SEM de partículas cortadas transversalmente de ilmenita a) Calcinada y tras b) 16, c) 50 y d) 100 ciclos redox en lecho fluidizado. Gas reductor: gas de síntesis.

Se efectuaron análisis EDX para determinar la distribución Fe y Ti a lo largo de las partículas, como se ve en la Figura 18. En la ilmenita fresca y calcinada los dos elementos tenían distribuciones uniformes, lo cual concuerda con el análisis XRD que revela al

Fe_2TiO_5 como componente principal. Para la ilmenita activada el núcleo de la partícula era rico en Ti, mientras que la corteza externa estaba enriquecida en Fe. Los análisis XRD determinaron que la capa externa estaba compuesta solo por óxidos de hierro, mientras que en el núcleo interno se detectó TiO_2 y Fe_2TiO_5 . La capa externa formada durante la activación estaba enriquecida en Fe. Esto era probablemente debido a que había un fenómeno de segregación física del Fe_2TiO_5 y de migración del Fe_2O_3 hacia el exterior de la partícula. Así el núcleo queda enriquecido en Ti. Esta difusión de Fe (o Ti, dependiendo de las condiciones) dentro de las partículas de ilmenita, ya la habían observado Rao y Prototipoaud (1975). Sin embargo, esta migración de Fe y formación de la corteza no apareció en otras muestras de ilmenita que habían sido activadas de un modo distinto, por ejemplo en el caso de muestras activadas en lecho fluidizado discontinuo empleando char como combustible, o incluso para la ilmenita que se había usado unas 100 horas de operación con carbón como combustible (ver Figura 19). Esto se debía a que en estos experimentos el grado de reducción de la ilmenita era bajo, comparado a la conversión mayor alcanzada en los experimentos hechos con gas de síntesis.

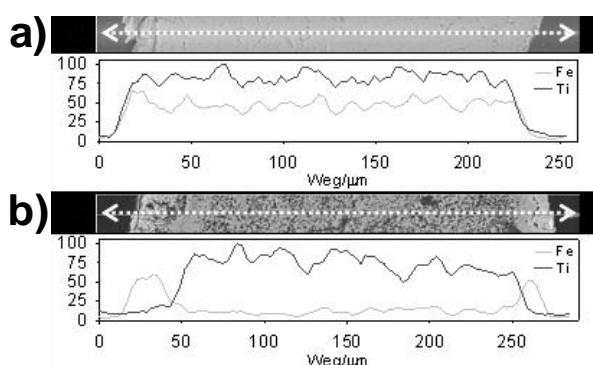


Figura 18. Perfiles lineales EDX de Fe y Ti en una partícula de ilmenita a) Calcinada y b) Activada tras 16 ciclos en lecho fluidizado usando gas de síntesis como agente reductor.

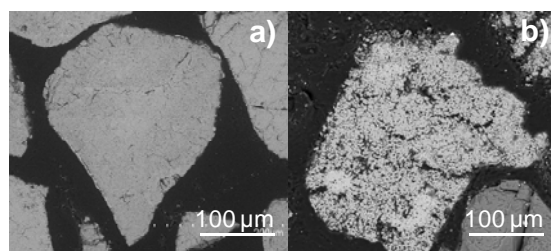


Figura 19. Imágenes SEM-EDX de partículas cortadas transversalmente de ilmenita a) Activada en lecho fluidizado usando char como combustible tras 16 ciclos y b) Activada usada durante 100 horas con carbón como combustible en la planta CLC de 10 kWt.

Para evaluar la variación de la fracción de Fe en forma de Fe_2TiO_5 o Fe_2O_3 en función del número de ciclos redox, se analizaron por XRD partículas sometidas a diferente número de ciclos (hasta 100) en TGA con 15 %vol. H_2 , CO o CH_4 como gas combustible durante el periodo de reducción. La Figura 20 muestra las fracciones másicas semi-cuantitativas de Fe_2TiO_5 y Fe_2O_3 presentes en las partículas de ilmenita oxidada en función del número de ciclos cuando se utilizaba H_2 como gas reductor. Se puede ver que la fracción de Fe_2TiO_5 disminuía con el número de ciclos mientras que la fracción de Fe_2O_3 aumentaba.

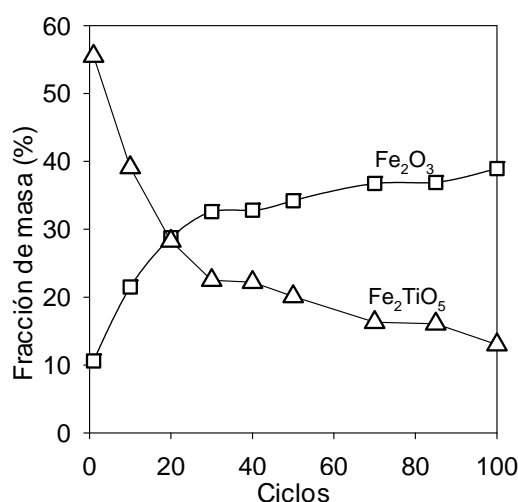


Figura 20. Fracción másica de Fe_2O_3 y Fe_2TiO_5 en la ilmenita tras varios ciclos redox en TGA hasta 100 ciclos. Periodos de oxidación y reducción: 1 min. Gas reductor: 15% H_2 + 20% H_2O . $T=900\text{ }^\circ\text{C}$.

Las partículas de ilmenita inicial y activada tras 20 ciclos en lecho fluidizado discontinuo empleando gas de síntesis como combustible tenían valores de resistencia mecánica relativamente altos; pues la resistencia mecánica variaba de 2.2 N a 2.9 N. Los valores de resistencia mecánica obtenidos eran similares a los de otros transportadores basados en hierro y se consideran aceptables para el uso de estas partículas en lecho fluidizado circulante (Johansson y col., 2006b). Sin embargo, las partículas tras 50 y 100 ciclos en lecho fluidizado mostraban un descenso en su resistencia mecánica hasta un valor de 1 N tras 100 ciclos (ver Figura 21). 1 N se considera como el valor mínimo para el uso de un material en lechos fluidos interconectados (Johansson y col., 2004). Aunque como en estas partículas se formaba una capa externa, la fuerza normal de compresión a la que se sometían las partículas podía estar rompiendo esta corteza y no la partícula entera.

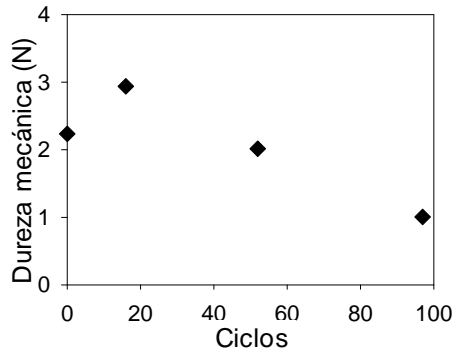


Figura 21. Evolución de la resistencia mecánica con el número de ciclos. T=900 °C.

Variación de la capacidad de transporte de oxígeno, $R_{O,ilm}$

La capacidad de transporte de oxígeno es una propiedad fundamental del transportador, puesto que determina la velocidad de recirculación y el inventario de sólidos en el sistema, y con ello la idoneidad de la ilmenita como transportador en CLC. La capacidad de transporte de oxígeno es la fracción de oxígeno de la masa total de transportador que puede usarse en la transferencia de oxígeno (Ec.8). Aunque el Fe_2O_3 solo puede convertir totalmente a CH_4 , CO y H_2 en CO_2 y H_2O en su reducción a Fe_3O_4 . Fe_2TiO_5 puede reducirse hasta $FeTiO_3$. Por ello, $R_{O,ilm}$ depende de la abundancia relativa de Fe_2O_3 libre y titanatos de hierro, que varía con el número de ciclos redox. Al aumentar el número de ciclos, la fracción de Fe_2O_3 libre aumenta en detrimento de Fe_2TiO_5 . Con estos porcentajes se puede calcular $R_{O,ilm}$:

$$R_{o,ilm} = R_{o,Fe_2O_3} \cdot f_{Fe_2O_3} + R_{o,Fe_2TiO_5} \cdot f_{Fe_2TiO_5} \quad (40)$$

R_{o,Fe_2O_3} es la capacidad de transporte de oxígeno de Fe_2O_3 cuando se convierte a Fe_3O_4 ($R_{o,Fe_2O_3} = 3.3\%$) y R_{o,Fe_2TiO_5} es la capacidad de transporte de oxígeno de Fe_2TiO_5 cuando se convierte a $FeTiO_3$ ($R_{o,Fe_2TiO_5} = 6.7\%$). $f_{Fe_2O_3}$ y $f_{Fe_2TiO_5}$ son las fracciones en masa de Fe_2O_3 y Fe_2TiO_5 , respectivamente.

El valor inicial $R_{O,ilm}$ para la ilmenita calcinada era 4.0 %m. Sin embargo, la fracción de Fe_2O_3 libre aumenta con el número de ciclos debido a la segregación de Fe_2TiO_5

mencionada. Como consecuencia, la capacidad de transporte de oxígeno disminuye porque la reducción de Fe_2O_3 libre a Fe_3O_4 transfiere menos oxígeno que en su reducción a Fe^{2+} . Este descenso de $R_{\text{O,ilm}}$ era más pronunciado para los primeros ciclos y tras varios ciclos el descenso era leve y continuo. Tras 100 ciclos redox en TGA con H_2 como gas reductor $R_{\text{O,ilm}}$ había bajado hasta 2.1 %.

Los valores de $R_{\text{O,ilm}}$ se midieron también mediante TGA. Para ello, las muestras se reducían con $5\%\text{H}_2 + 40\%\text{H}_2\text{O}$ para asegurar que las especies reducidas finales eran $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$. La Figura 22 muestra el valor de $R_{\text{O,ilm}}$ obtenido para muestras extraídas de experimentos hechos en lecho fluidizado discontinuo, así como los valores calculados de las fracciones medidas de Fe_2TiO_5 y Fe_2O_3 en los sólidos (ver Figura 20). Los resultados muestran una variación similar en la $R_{\text{O,ilm}}$ durante los ciclos en TGA o lecho fluidizado discontinuo. La desventaja de que disminuya $R_{\text{O,ilm}}$ es que se necesita una mayor recirculación de sólidos entre los reactores para mantener la cantidad de oxígeno transferido para la combustión.

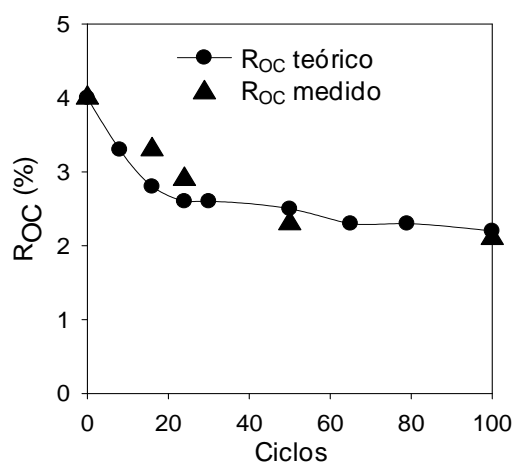


Figura 22. Variación de R_{OC} medida en TGA y teórica con el número de ciclos para muestras obtenidas en un experimento de 100 ciclos redox utilizando gas de síntesis como agente reductor (ver condiciones en la Tabla 6). $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

De la información recopilada tras los experimentos realizados en TGA y lecho fluidizado discontinuo, se puede concluir que el descenso en la capacidad de transporte de oxígeno no dependía del agente reductor usado. Para los distintos gases empleados, si el grado de reducción de la ilmenita en cada ciclo era el mismo, la $R_{\text{O,ilm}}$ final tenía el mismo valor.

Dependía por tanto solo de cuánto se había convertido en cada ciclo. Mayores conversiones llevaban a una mayor segregación del Fe_2TiO_5 a $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ y por tanto a un mayor descenso en $R_{\text{O,ilm}}$. Esta correlación entre $R_{\text{O,ilm}}$ y la variación de conversión se puede ver en la Figura 23, que muestra el descenso en $R_{\text{O,ilm}}$ tras unos 20 ciclos en los experimentos en lecho fluidizado discontinuo con los diferentes combustibles gaseosos probados, es decir, CH_4 , CO , H_2 y la mezcla $\text{CO} + \text{H}_2$, en función de la conversión de ilmenita alcanzada en cada ciclo de reducción. La Figura 23 también incluye la $R_{\text{O,ilm}}$ de partículas tras 35 h de operación en continuo en una unidad CLC alimentada con carbón. La capacidad de transporte de oxígeno disminuyó solo hasta 3.9% y la conversión de reducción en los experimentos en continuo era de 0.23 aproximadamente. Lo mismo ocurrió con la muestra de ilmenita que se había utilizado en la planta de 10 kW_t: se había usado durante unas 100 horas de operación, cuyo $R_{\text{O,ilm}}$ se midió que era 3.9%. En conclusión, trabajar con valores bajos de ΔX permite mantener la $R_{\text{O,ilm}}$ inicial prácticamente constante durante un largo periodo de tiempo.

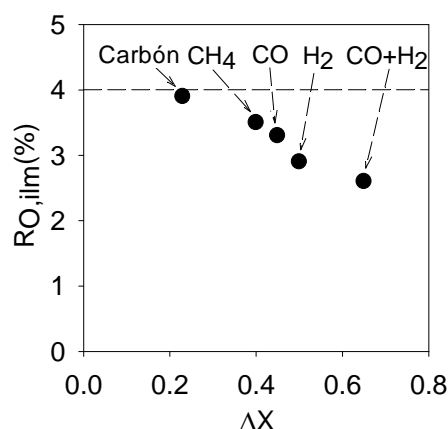


Figura 23. Capacidad de transporte de oxígeno tras 20 ciclos en función de la conversión de ilmenita en cada ciclo de reducción en lecho fluidizado discontinuo usando CH_4 , CO , H_2 y gas de síntesis como combustibles y en operación en continuo con carbón.

3.1.3 Análisis de la reactividad

Se investigó la reactividad de la ilmenita calcinada y activada usando H_2 , CO o CH_4 como gases reductores, en TGA y en lecho fluidizado discontinuo. La Figura 24 representa las curvas de conversión obtenidas en TGA durante las reducciones y durante las oxidaciones con aire para la ilmenita a) Calcinada y b) Activada. Se ve que para los diferentes gases

reductores, la ilmenita calcinada y activada reaccionan más rápido con H_2 que con CO y CH_4 . Tras la activación, para H_2 y CO la reactividad aumentó alrededor de 5 veces, mientras que para CH_4 este incremento fue de unas 15 veces.

Para analizar la reactividad de la reacción de oxidación, primero había que reducir la muestra hasta que estuviera compuesta de Fe_3O_4 y $FeTiO_3$, para así simular el comportamiento esperado en un sistema CLC. Los experimentos realizados en TGA mostraron que la velocidad de oxidación era la misma, independientemente del gas usado previamente en la reducción. La reactividad de la reacción de oxidación era mayor que la reactividad para la reducción con H_2 , CO , y CH_4 , excepto para la oxidación de ilmenita calcinada para conversiones mayores a ≈ 0.25 . Después de este valor, la velocidad de reacción disminuía bruscamente para la ilmenita calcinada. Tras un periodo de oxidación suficientemente largo, las partículas calcinadas alcanzaron oxidación completa.

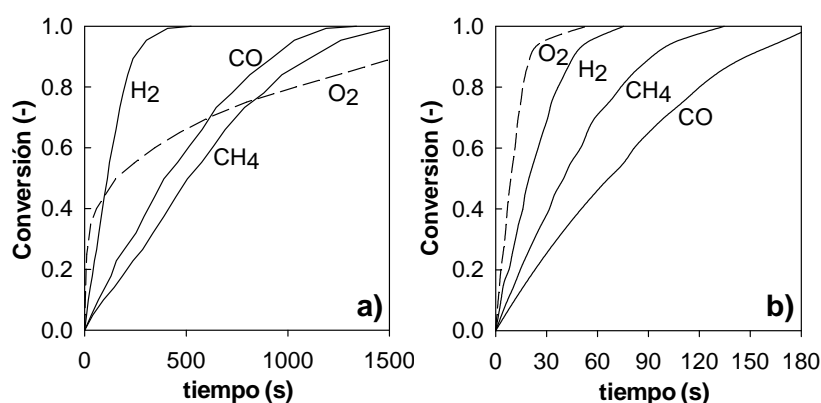


Figura 24. Curvas de conversión vs. tiempo obtenidas en TGA durante la reducción usando H_2 , CO o CH_4 (líneas continuas), o la oxidación con aire para la ilmenita reducida (líneas punteadas): ilmenita a) Calcinada y b) Activada. Mezclas de gases reductores: 15% H_2 + 20% H_2O o 15% CO + 20% CO_2 o 15% CH_4 + 20% H_2O . $T = 900^\circ C$.

Para evaluar si la ilmenita tiene valores adecuados de reactividad y capacidad de transporte de oxígeno para su uso en el proceso CLC, se calcula el índice de velocidad para H_2 , CO , CH_4 y O_2 . El índice de velocidad (ver la Ec.10) se puede emplear para comparar la ilmenita con otros transportadores que se han propuesto para CLC. La Figura 25 muestra el índice de velocidad obtenido en TGA para cada gas reactante en función del número de ciclos. El índice de velocidad aumentó durante el periodo de activación y finalmente alcanzó un valor máximo y estable que se mantuvo constante durante los ciclos. El valor máximo del índice

de velocidad era de 5.1%/min para H_2 , 1.6%/min para CO , 3.1%/min para CH_4 y 8.1%/min para O_2 . Otros transportadores basados en hierro previamente probados por Johansson y col. (2006b) tenían valores de índice de velocidad normalizados con CH_4 entre 0.4 y 4%/min. Estos valores concuerdan con los resultados de Leion y col. (2008a), que concluyeron que la ilmenita reacciona igual que un transportador sintético $Fe_2O_3/MgAl_2O_4$. Sin embargo, hay que remarcar que la ilmenita es un mineral natural considerablemente más barato que un material sintético y que tiene valores de reactividad y capacidad de transporte de oxígeno adecuados para su uso en el proceso CLC con combustibles sólidos.

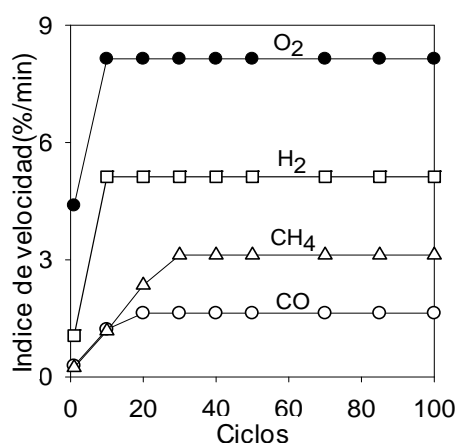


Figura 25. Variación del índice de velocidad con los ciclos redox en TGA. Periodos de oxidación y reducción: 1 min. Gases reactantes: 15% H_2 , 15% CO , 15% CH_4 y 10% O_2 .

También se evaluó la reactividad de la reducción de la ilmenita en lecho fluidizado discontinuo. La Figura 26 representa el índice de velocidad normalizado en función de la conversión en la reacción de reducción para ilmenita calcinada y activada para los gases probados y muestra que la velocidad de reacción de la ilmenita aumentaba tras la activación. En caso del CH_4 el aumento en la velocidad de reacción es mayor que con los demás combustibles gaseosos, pues el índice de velocidad creció 5 veces tras la activación. El aumento en el índice de velocidad para CO y H_2 fue menor: unas 2 veces. Los índices de velocidad resultantes calculados con estos experimentos (Ec. 16) eran inferiores comparados con los valores obtenidos en TGA. Esto se considera debido a que en lecho fluidizado hay resistencia a la transferencia de masa entre burbuja y emulsión que hace que la concentración efectiva sea menor que la existente en el flujo principal de gas.

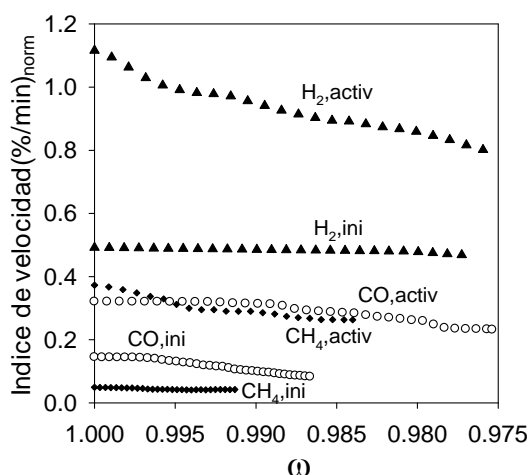


Figura 26. Índice de velocidad normalizado en función de la conversión de ilmenita, ω , para las reacciones de reducción con CH_4 , CO y H_2 con ilmenita calcinada y activada en lecho fluidizado discontinuo. $P_{\text{ref}}=0.15$. $T=900$ °C.

Reactividad con gas de síntesis

Se realizaron ciclos redox adicionales con distintas mezclas $\text{H}_2:\text{CO}$ en lecho fluidizado discontinuo con la misma ilmenita activada tras 100 ciclos con gas de síntesis. Los periodos de reducción fueron de 240 segundos. El inventario de sólidos correspondiente en estos experimentos era 250 kg/MWt. La Figura 27 muestra el índice de velocidad medio en función de la fracción de H_2 en el agente reductor. Se puede ver que la velocidad de reacción era mayor para los experimentos hechos con H_2 y los valores menores se obtenían al usar solo CO. La línea punteada indica un índice de velocidad teórico calculado como suma del índice de velocidad de H_2 y CO multiplicado por sus fracciones correspondientes. Se puede ver que las velocidades de reacción resultantes para todas las mezclas de gas de síntesis probadas coinciden con la línea teórica. Por tanto, la velocidad de reacción de una mezcla $\text{H}_2:\text{CO}$ se puede calcular como la suma de las velocidades correspondientes de ambos agentes reductores. Esto mismo ocurre para otros transportadores de hierro (Abad y col., 2007a). Además, no hay desplazamiento del equilibrio Water-Gas Shift (WGS) significativo. Si la reacción WGS fuera relevante, se podría producir más H_2 por reacción de CO con H_2O en exceso. Como el H_2 es más reactivo que el CO, el WGS podría causar un aumento en el índice de velocidad comparado con la velocidad teórica calculada con la suma de índices de velocidad.

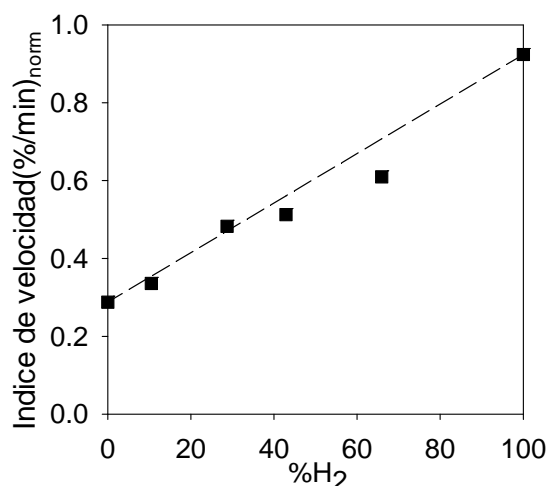


Figura 27. Índice de velocidad normalizado medio en función de la fracción de H₂ en el gas reductor para diferentes mezclas H₂:CO. T=900 °C.

En este estudio se vio que la ilmenita experimenta un proceso de activación. La velocidad de reacción máxima se mantenía a lo largo de los ciclos para todos los combustibles probados. Además, la activación es más rápida si la ilmenita está pre-oxidada. El proceso también es más rápido si el grado de conversión alcanzado en los ciclos redox es mayor.

3.1.4 Formación de carbono y comportamiento fluidodinámico

Formación de carbono

La deposición de carbono por parte de gases que contienen carbono puede ser un problema porque puede desactivar el transportador. También es posible que cause problemas de defluidización. Además, si se forma carbono sobre el transportador, se dirigirá hasta el reactor de oxidación donde se quemará, con lo que disminuirá la eficacia de captura de CO₂. Las condiciones para las que la formación de carbono es posible termodinámicamente en el proceso CLC dependen de la cantidad de oxígeno añadido con el transportador, de la temperatura y de la presión. Sin embargo, no se observó experimentalmente CO o CO₂ en ningún momento durante los periodos de purga u oxidación usando gases combustibles que contienen carbono, como el CH₄ y CO, indicando que no había acumulación de carbono durante los periodos de reducción.

Integridad de las partículas y atrición

La velocidad de atrición de los transportadores es un parámetro importante a tener en cuenta como criterio para decidir el uso de un transportador específico en lecho fluidizado. Velocidades de atrición altas provocarán la disminución de la vida útil de las partículas y por tanto una mayor reposición del transportador en el sistema CLC. Para conocer su valor se hicieron 100 ciclos redox en 56 horas de operación en condiciones fluidizantes. La Figura 28 muestra la velocidad de atrición en función del tiempo de fluidización. Se consideran finos generados por atrición las partículas recuperadas con un diámetro menor de $+40\ \mu\text{m}$. El alto valor inicial de atrición se debía a que se producía el redondeo de las partículas. Tras 40 horas de operación la velocidad de atrición se estabilizó en un valor bajo: fue de $0.076\%/ \text{hora}$. Con el número de ciclos, se vio que se formaba una capa externa que estaba principalmente compuesta de óxidos de hierro. El análisis XRD de los finos mostró que están compuestos solo por óxidos de hierro. Este hecho sugiere que los finos se producen por un proceso de atrición en la superficie de las partículas, y no por fragmentación de estas. La vida media útil de las partículas resultó ser 1300 horas, que es un valor aceptable. Además, se espera que parte de la ilmenita se extraiga junto con las cenizas de carbón para evitar su acumulación, de modo que la alimentación continua de transportador fresco también está determinada mayoritariamente por esta pérdida.

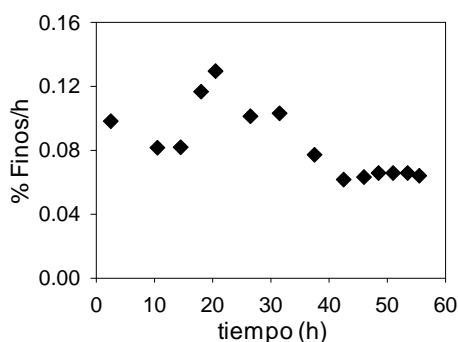


Figura 28. Velocidad de atrición de finos en lecho fluidizado discontinuo en función del tiempo de fluidización. $T=900\ ^\circ\text{C}$.

Defluidización

Esta investigación analizó asimismo el comportamiento de la ilmenita con respecto a su aglomeración en lecho fluidizado. La aglomeración de partículas debe evitarse porque puede conducir a una defluidización del lecho que causa la interrupción de la circulación de sólidos y la formación de canales preferenciales en el lecho, lo que conlleva a un contacto menos eficiente entre el gas y las partículas. Sin embargo, no se observaron problemas de defluidización durante ninguno de los experimentos. Además, las partículas extraídas del lecho al final de los experimentos no mostraron evidencias de aglomeración.

3.2 Gasificación en CLC con combustibles sólidos

La gasificación de char es una de las etapas cruciales, pues en esta tecnología el char debe gasificarse previamente para reaccionar con el transportador y oxidarse a CO_2 . Leion y col. (2007) observaron un incremento de la velocidad de gasificación de un coque de petróleo debido a la presencia de un transportador basado en Fe. Leion y col. (2008a) concluyeron que la velocidad de gasificación está influida por la temperatura y la cantidad de agente gasificante introducido. También comprobaron que la ilmenita poseía una reactividad similar a la de un transportador sintético basado en Fe con diferentes combustibles. Además, Leion y col. (2009c) determinaron que la gasificación de un carbón bituminoso era 5 veces más rápida con H_2O que con CO_2 .

Para tener un conocimiento exhaustivo de la conversión de char dentro del contexto y condiciones de CLC con combustibles sólidos, para así incrementar la eficacia del proceso, deben estudiarse con profundidad los parámetros que influyen en la velocidad de gasificación y la posterior combustión de los productos de gasificación. La investigación se hizo en un reactor de lecho fluidizado discontinuo antes de utilizar un prototipo en continuo, pues se puede obtener información valiosa en esta instalación bajo condiciones definidas. El objetivo de esta sección, un estudio que constituye el artículo IV, es analizar el rendimiento de la ilmenita como transportador para el proceso iG-CLC en función de la

conversión de char y la conversión de productos de gasificación. Se evaluaron el efecto propio de la ilmenita y del agente gasificante, es decir, H_2O , CO_2 o mezclas H_2O/CO_2 a diferentes temperaturas, sobre la velocidad de gasificación y sobre la combustión de los productos de gasificación. Se realizaron ciclos sucesivos redox en lecho fluidizado discontinuo usando como agente reductor char de un carbón sudafricano medio en volátiles bituminoso. Cada periodo de reducción consistía en dos cargas consecutivas de 1.5 g de char. Tras el periodo de reducción, el lecho se re-oxidaba con aire. En algunos experimentos se alimentaba una segunda carga de char en el mismo periodo de reducción para conseguir una mayor reducción del transportador.

3.2.1 El papel de la ilmenita en la gasificación de char

Se evaluó el efecto de la ilmenita en la etapa de gasificación comparando la distribución obtenida de gas producto usando ilmenita o arena de sílice como material de lecho. Se obtenían menores concentraciones de CO y H_2 al usar ilmenita como material de lecho que cuando se usaba arena. No se vio CH_4 durante ningún experimento, ya que la fracción de materia volátil en el char es despreciable y tampoco se generaba CH_4 en esas condiciones, por ejemplo por reacciones de metanación. De las concentraciones obtenidas, se calcula con la Ec. (21) una velocidad de conversión de char instantánea, que se muestra en la Figura 29.

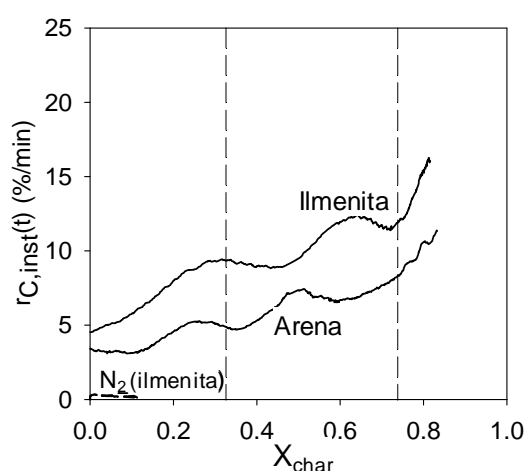


Figura 29. Velocidad de conversión de char instantánea, $r_{C,inst}(t)$, en función de la conversión de char con ilmenita activada y arena como materiales de lecho. Cargas de 1.5 g de char en lecho fluidizado discontinuo. Agente gasificante: vapor. $T = 900$ °C.

Se obtuvieron valores medios de velocidades de conversión de char de 10.9%/min para ilmenita y de 6.5%/min para arena a 950 °C usando vapor. Como conclusión, se puede decir que el empleo de la ilmenita incrementa la velocidad de gasificación de char porque afecta a la distribución de gas, pues reacciona con CO y H₂, que son inhibidores de la reacción de gasificación de char.

Algunos autores (Siriwardane y col., 2009) observaron que ocurre una reacción sólido-sólido entre partículas de transportador y char a una velocidad relevante en TGA. Para comprobar esta posible reacción sólido-sólido en lecho fluidizado, se hicieron experimentos utilizando N₂ como agente fluidizante e ilmenita como material de lecho. En los dos casos se generaron concentraciones de CO₂ o CO casi despreciables. Esto significa que esta posible reacción sólido-sólido ocurría a velocidad despreciable. Al usar un agente gasificante (H₂O) sí se observó un aumento sustancial en la velocidad de gasificación de char. Así que al fluidizar con H₂O la conversión del combustible sólido ocurría principalmente mediante la gasificación como etapa intermedia, con CO y H₂ como productos intermedios.

3.2.2 Efecto de la composición del agente fluidizante

Se pueden usar H₂O y CO₂ como agentes fluidizantes porque ambos actúan como agentes gasificantes. El CO₂ puede alimentarse recirculando parte de la corriente de gases de salida. Así, si se empleara una mezcla CO₂:H₂O, los requerimientos de generación de vapor para la gasificación disminuirían o se eliminarían si se usara CO₂ puro como agente fluidizante.

En esta sección se analizó el efecto de usar una mezcla de CO₂ y H₂O como agente fluidizante sobre la gasificación de las partículas de char de carbón bituminoso sudafricano. La Figura 30.a) muestra la velocidad de gasificación de char instantánea, $r_{C,inst}(t)$, en función de la conversión de char cuando el reactor se fluidizaba con diferentes mezclas H₂O:CO₂, y la Figura 30.b) muestra la evolución con el tiempo de la conversión de char al trabajar con distintas mezclas H₂O:CO₂. La velocidad instantánea de conversión de char disminuía cuanto mayor era el porcentaje de CO₂ en el agente gasificante. La velocidad de gasificación media del char cayó de 10.9%/min para vapor a un valor de 3.4%/min para gasificación con CO₂. Para 100% de vapor, la mayor parte del char se gasifica los primeros 30 minutos,

mientras que solo se alcanzaba el 60% de la conversión de char tras 30 minutos con CO_2 . De estos resultados puede concluirse que el vapor parece ser un agente fluidizante más adecuado para la gasificación de char de carbón bituminoso sudafricano con objeto de alcanzar una alta conversión de char. Esto dependerá del tipo de carbón usado, como se mostrará posteriormente con experimentos hechos en continuo con distintos carbones.

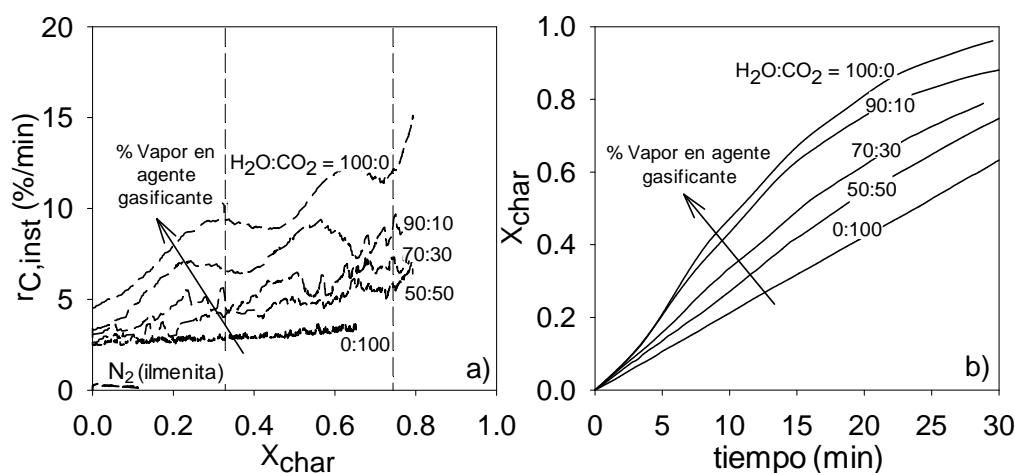


Figura 30. a) Velocidad de conversión de char instantánea en función de la conversión de char y b) Curvas de conversión de char vs. tiempo con ilmenita activada como material de lecho con distintas mezclas $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$. Cargas de 1.5 g char en lecho fluidizado. $T=900^\circ\text{C}$.

En esta tecnología, los productos de gasificación, principalmente compuestos por $\text{CO}+\text{H}_2$, son oxidados por el transportador. La Figura 31 muestra la evolución de la eficacia de combustión, η_c , con la conversión de char para varias mezclas $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$.

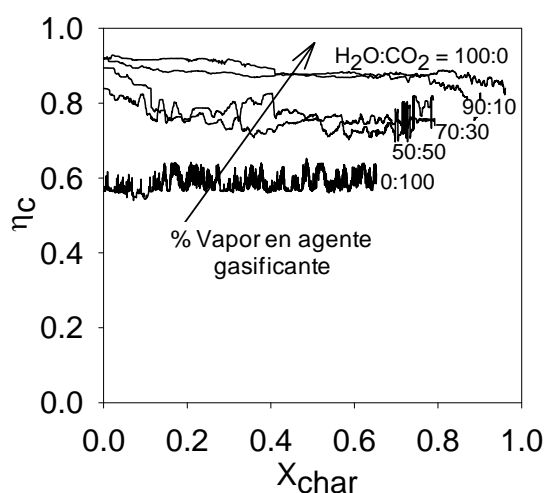


Figura 31. Eficacia de combustión vs. conversión de char para varias mezclas $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$. Material de lecho: Ilmenita activada. Cargas de 1.5 g char en lecho fluidizado. $T=900^\circ\text{C}$.

La eficacia de combustión disminuye al incrementar el contenido de CO_2 en el agente fluidizante. Aunque el flujo de gases reactantes es menor con CO_2 , están enriquecidos en CO. Por tanto, el uso de CO_2 como agente gasificante conduce a una peor combustión, puesto que la ilmenita reacciona más lentamente con CO que con H_2 .

3.2.3. Efecto de la temperatura de reacción

Se estudió el efecto de la temperatura de reacción sobre la velocidad de gasificación y la conversión posterior de los productos de gasificación por reacción con ilmenita en lecho fluidizado discontinuo. La Figura 32 muestra la velocidad de conversión de char instantánea en función de la conversión de char cuando la temperatura del reactor era 900, 950 o 1000 °C y el agente fluidizante era vapor o CO_2 . Había un aumento importante en la velocidad de conversión de char con la temperatura usando vapor como agente gasificante. El valor medio de $r_{C,inst}$ aumentaba de 10.9%/min a 900 °C hasta 37.3%/min a 1000 °C. La velocidad de gasificación con CO_2 también aumentaba: el valor medio $r_{C,inst}$ aumentó de 3.4%/min a 900 °C hasta 6.9%/min a 1000 °C. La energía de activación aparente, E_a , se puede calcular a partir de estos valores suponiendo una dependencia con la temperatura tipo Arrhenius y se obtuvo un valor de $E_a=162$ kJ/mol para la gasificación con vapor y $E_a=88$ kJ/mol para la gasificación con CO_2 . El tiempo de residencia necesario para convertir el 95% del char alimentado al reactor era de 7.8 min a 1000 °C con vapor, mientras que se necesitarían 43.4 min con CO_2 .

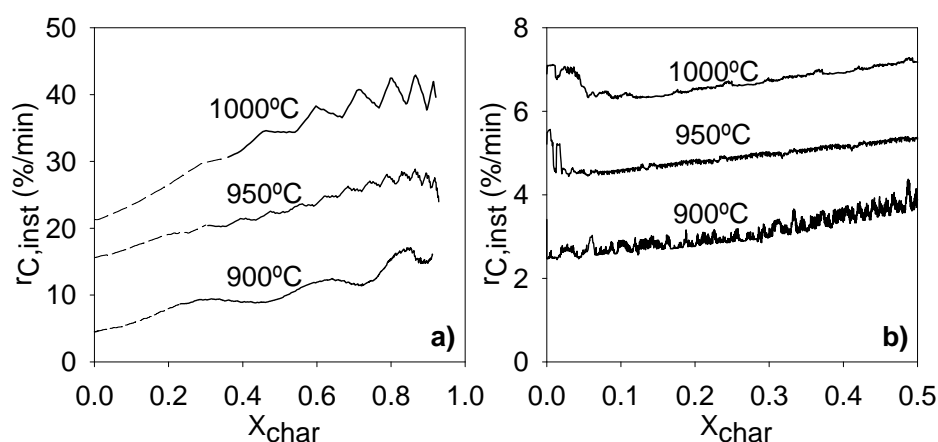


Figura 32. Velocidad de conversión de char instantánea, $r_{C,inst}(t)$, en función de la conversión de char a 900, 950 y 1000 °C en lecho fluidizado discontinuo. Agente fluidizante: a) H_2O ; b) CO_2 . Ilmenita activada como material de lecho. Cargas de 1.5 g char.

En cuanto a la eficacia de combustión, η_c aumenta con la temperatura para los dos agentes gasificantes, ya que la ilmenita reacciona más rápido a mayores temperaturas. Sin embargo, la dependencia de η_c con la temperatura era menos relevante que la que se observó para la gasificación de char, ver la Figura 33. La eficacia de combustión con vapor era alta y aumentaba de 89% a 900 °C hasta 95% a 1000 °C. Aunque la eficacia de combustión resultante a 950°C y 1000°C es casi la misma, la cantidad de gases oxidados es mayor, debido a una mayor extensión en la gasificación. Cuando se usa CO₂ como agente gasificante η_c se incrementó de 59% a 900 °C hasta 65% a 1000 °C.

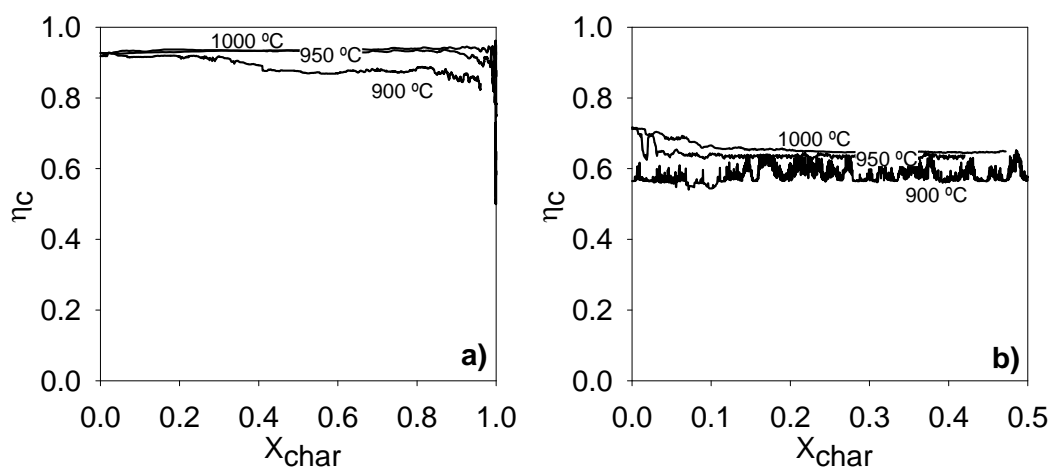


Figura 33. Eficacia de combustión en función de X_{char} a 900, 950 y 1000 °C en lecho fluidizado discontinuo. Agente fluidizante: a) H₂O; b) CO₂. Material de lecho: ilmenita activada. Cargas de 1.5 g char.

En conclusión, se detectó un aumento relevante en la velocidad de gasificación al usar ilmenita comparado con un material de lecho inerte, porque el transportador reacciona con el H₂ y el CO que son inhibidores de la gasificación. Sería preferible usar vapor como agente gasificante con respecto a CO₂, ya que con este carbón la velocidad de gasificación con vapor es mayor. Mayores temperaturas incrementaban sustancialmente la gasificación con vapor. Así, el tiempo de residencia necesario para convertir el 95% de char de carbón bituminoso sudafricano disminuía de 27.5 min a 900°C hasta 7.8 min a 1000°C.

3.3 Operación en continuo de CLC con combustibles sólidos

Hasta finales de 2011, solo había un escaso número de estudios realizados sobre unidades CLC en continuo alimentadas con combustibles sólidos. Berguerand y Lyngfelt (Berguerand y Lyngfelt, 2008a; b; 2009 a; b) usaron una planta CLC de 10 kW_t con ilmenita como transportador y como combustibles sólidos carbón sudafricano y coque de petróleo. Analizaron el proceso de combustión centrándose en la conversión de char. Estudiaron principalmente la temperatura como uno de los parámetros principales que afectan al rendimiento del sistema, lográndose mayores eficacias a mayores temperaturas. En algunos casos se alcanzaron altas temperaturas por encima de 1000 °C (Berguerand y Lyngfelt, 2009a). En esos casos se obtuvieron eficacias de combustión de 85 hasta 95 % y capturas de CO₂ promedio del 80% en los trabajos experimentales usando combustibles de bajo contenido en volátiles. Shen y col. (Shen y col., 2009a) evaluaron la biomasa como combustible sólido en una planta piloto de CLC de 10 kW_t usando un transportador sintético basado en óxido de hierro y con CO₂ como medio de gasificación. Gu y col. (Gu y col., 2011) también comprobaron la viabilidad de CLC para biomasa y una mezcla biomasa/carbón como combustibles sólidos en una unidad en continuo de CLC de 1 kW_t usando un mineral de hierro australiano como transportador. Para profundizar en el conocimiento del proceso iG-CLC, en esta tesis se efectuaron varias series de experimentos en dos plantas en continuo CLC para combustibles sólidos.

La primera es la unidad ICB-CSIC-s1 localizada en el Instituto de Carboquímica-CSIC, Zaragoza, España. La potencia térmica máxima alcanzada en estos experimentos fue de 580 W_t. Las dos ventajas principales de esta instalación es que permite el control y medida del caudal de circulación de sólidos y que el combustible se alimenta en la parte inferior del reactor, así que los volátiles entran en contacto con el lecho de transportador. Esta unidad no tiene sistema de separación de carbono, por lo que el char sin gasificar en el reactor de reducción se dirige al reactor de oxidación donde se quema con aire. Sin embargo, la ausencia del sistema de separación facilita la interpretación del efecto de las condiciones de operación en la conversión de char, especialmente el efecto del tiempo medio de residencia de los sólidos. Los experimentos se hicieron con varios combustibles de distinto rango desde lignito hasta antracita. Sin embargo, la mayor parte de los experimentos se hicieron

usando como combustible carbón bituminoso alto en volátiles colombiano “El Cerrejón”. En este prototipo se hicieron un total de 98 horas de operación en continuo alimentando combustible y 122 horas de fluidización en continuo, donde se analizaron la captura de CO₂ y la eficacia de combustión del proceso CLC con carbón. Se investigó el efecto en el proceso de las principales variables de operación. Los resultados obtenidos de los experimentos hechos en esta unidad se presentan en los artículos V, VI y IX. En el artículo V se analiza el diferente comportamiento y conversión del char y de la materia volátil. Asimismo se analizó el efecto de la temperatura del reactor de reducción y del tamaño de partícula del carbón en el rendimiento del sistema. Además, se analizó la variación en las propiedades de la ilmenita a lo largo del tiempo de operación. En el artículo VI se estudió el efecto de variables de operación como la circulación sólidos, el flujo de alimentación de carbón, y el flujo y tipo de agente gasificante. En el artículo IX se evalúa la posibilidad de usar diferentes tipos de carbones, así como el efecto del rango del carbón en este proceso.

El segundo prototipo utilizado tiene una potencia térmica de 10 kW_t y está en la Universidad Tecnológica de Chalmers, Gotemburgo, Suecia. Como en esta planta los volátiles no se mezclan eficazmente con el lecho de transportador, debido a que el combustible se alimenta encima del lecho, se empleó coque de petróleo como combustible por su bajo contenido en volátiles. En esta planta se realizaron 4 horas de operación en continuo alimentando combustible y 8 horas de fluidización, donde se estudió la influencia de la adición de caliza a la ilmenita en el proceso CLC con combustibles sólidos. Los resultados obtenidos se presentan en el artículo VII. La operación y control de las dos plantas CLC fue sencilla, y el estado estacionario para cada condición de operación se mantuvo estable durante al menos 30 min.

La Tabla 7 muestra las condiciones de operación de las series de experimentos hechos con carbón colombiano en la planta ICB-CSIC-s1. Se efectuó un experimento adicional con arena como material de lecho con un flujo de alimentación de 75 g/h de carbón y utilizando vapor como agente fluidizante a 915 °C. La masa total de lecho de arena en el sistema era 1.8 kg, de los cuales 0.38 kg estaban en el reactor de reducción.

La reactividad de varias muestras de ilmenita tomadas tras varias horas de operación se midió con TGA. Se observó que la reactividad de la ilmenita sufría un proceso de activación en la planta ICB-CSIC-s1. Para la reacción de reducción, la ilmenita se había activado tras 3 horas de operación. Aunque no estaba completamente activada para la reacción de oxidación tras 35 horas de operación, después de 98 horas ya se pudo considerar completamente activada. Esto se atribuyó a que no se había desarrollado suficiente porosidad porque en los experimentos en continuo la variación de conversión era baja.

Tabla 7. Condiciones para los experimentos con carbón bituminoso colombiano como combustible. A) Variación de la temperatura del reactor de reducción para varios tamaños de partícula de carbón; B) Variación del flujo de alimentación de carbón; C) Variación de la circulación de sólidos para varios tamaños de partícula de carbón; D) Variación del flujo de agente gasificante; E) Variación del tipo de agente gasificante (mezclas H₂O:CO₂).

Exp.	Tamaño de partícula de carbón(μm)	T _{FR} (°C)	Alimentación de carbón (g/h)	Circulación de sólidos (kg/h)	Flujo agente gasif. (L _N /h)	H ₂ O:CO ₂ (%:%)
A1	74-125	820-950	42	3.5	180	100:0
A2	125-200	820-950	42	3.5	180	100:0
A3	200-300	820-950	42	3.5	180	100:0
B	74-125	890	33-83	8.4	190	100:0
C1	74-125		41.1	1.2-11.6		
C2	125-200	890	46.7	1.0-3.6	190	100:0
C3	200-300		38.5	1.6-11.3		
D	125-200	940	161	2.5	110-190	100:0
E	125-200	935	72	3.3	190	100:0- 0:100

Como ejemplo, en la Figura 34 se representa la distribución de gases (en base seca y libre de N₂) obtenida en los reactores de reducción y oxidación para los experimentos realizados en la planta ICB-CSIC-s1 aumentando la temperatura en el reactor de reducción. La salida del reactor de reducción estaba principalmente compuesta de CO₂ oxidado, y de H₂ y CO como productos de la oxidación incompleta. Para esta serie de experimentos, se puede ver que un aumento en la temperatura del reactor de reducción llevó a un aumento en el CO₂

generado y a un descenso en los gases inquemados en el reactor de reducción, es decir, CO, H₂ y CH₄. También se observó un descenso del CO₂ en el reactor de oxidación, que era debido al char sin gasificar procedente del reactor de reducción y que se quemaba en el reactor de oxidación.

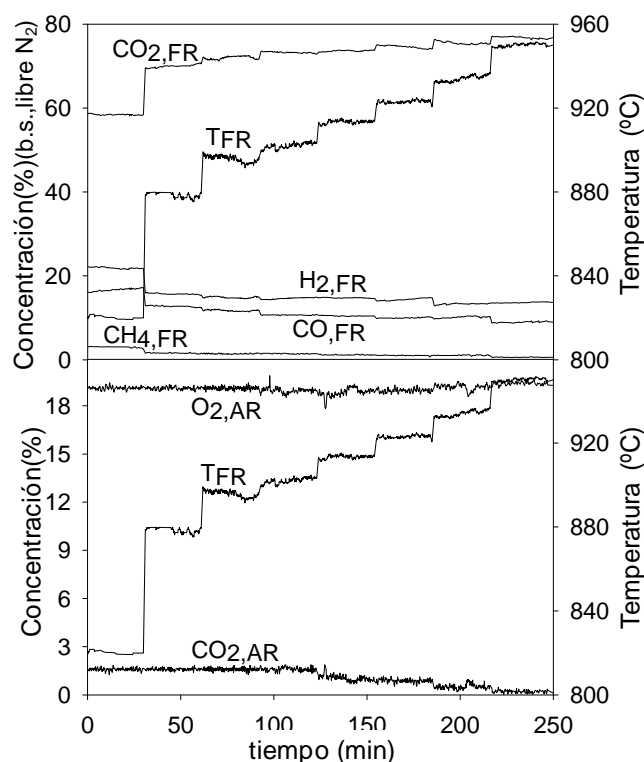


Figura 34. Distribución de gases a la salida del reactor de reducción (base seca y libre de N₂) y del reactor de oxidación obtenidas en la planta ICB-CSIC-s1 al aumentar la temperatura del reactor de reducción. Circulación de sólidos: 3.5 kg/h. Combustible: carbón bituminoso colombiano pre-tratado. Tamaño de partícula de carbón: +125-200 µm.

Un aspecto clave del proceso es la oxidación por el transportador de los productos de gasificación y volátiles liberados, y los posibles alquitranes formados. Los experimentos con char mostraron que había combustión completa de los productos de gasificación a CO₂ y H₂O. Por lo que los gases sin convertir procedían de la combustión incompleta de volátiles.

Para evaluar cuánta materia volátil se oxida con la ilmenita, se realizó un experimento con arena como material de lecho inerte, carbón como combustible y vapor como agente gasificante a 915 °C. De la comparación entre los experimentos hechos con ilmenita y arena a 915 °C, se obtuvo que la eficacia de combustión de los volátiles liberados por su oxidación

con ilmenita fue de 38.3% para CH_4 , 35.3% para CO y 79.0% para H_2 . Las diferencias de reacción entre gases se deben a sus diferentes velocidades de reacción con la ilmenita, puesto que reacciona más rápido con H_2 y más lento con CH_4 . Además, se necesita transferir más oxígeno para oxidar CH_4 .

Cuando se utilizaba arena como material de lecho, un análisis de los gases por cromatografía mostró que el gas producto del reactor de reducción contenía 0.13% C_2H_6 y 0.04% C_3H_8 . Además, se midió un contenido en alquitranes en la salida del reactor de reducción, obteniéndose un valor de 0.895 g/ Nm^3 gas seco. Aunque las cantidades medidas de alquitranes y hidrocarburos pesados para este combustible eran bastante bajas en ausencia de un transportador, la ilmenita promovía la descomposición y oxidación posterior de esas especies, ya que no se formaron ni alquitranes ni hidrocarburos más pesados que el CH_4 al usar ilmenita.

La gasificación de char aumentó de 5.2% con arena a 48.1% con ilmenita como material de lecho. Esto se explica por el efecto inhibitor que crea la presencia de altas cantidades de H_2 y CO en el reactor de reducción al usar arena, ya que no reaccionan con esta.

3.3.1 Efecto de la temperatura del reactor de reducción

Como la temperatura ha mostrado ser uno de los parámetros más influyentes en el rendimiento de este proceso, se evaluó la influencia de la temperatura del reactor de reducción sobre los principales parámetros del proceso CLC en continuo para tres tamaños de partícula de carbón (+74-125, +125-200 y +200-300). Se usaron temperaturas de 820 a 950 °C. La Figura 35 muestra las eficacias de captura de CO_2 , conversión de char y combustión en función de la temperatura del reactor para los distintos tamaños de partícula de carbón. Los resultados muestran que hay un continuo aumento de todas las eficacias con la temperatura para todos los tamaños de partícula.

En este prototipo la captura de CO_2 era baja a temperaturas inferiores a 920 °C. Esto se produce porque la velocidad de gasificación a esas temperaturas es baja y por tanto una cantidad relativamente alta de char se transfiere al reactor de oxidación. La captura de CO_2

encontrada a 870 °C era 35% y aumentaba hasta 86% a 950 °C. El aumento en la captura de CO₂ con la temperatura se debe a que se gasifica más char en el reactor. La conversión de char varió de 15% a 870 °C hasta 82% a 950 °C, como casos extremos. Si se extrapolan las tendencias, se podría esperar que todas las eficacias se acercasen a 100% a 1000 °C, por lo que la mayoría del carbono del carbón saldría con los gases del reactor de reducción. El uso de un sistema de separación de carbono aumentaría la captura de CO₂ a bajas temperaturas.

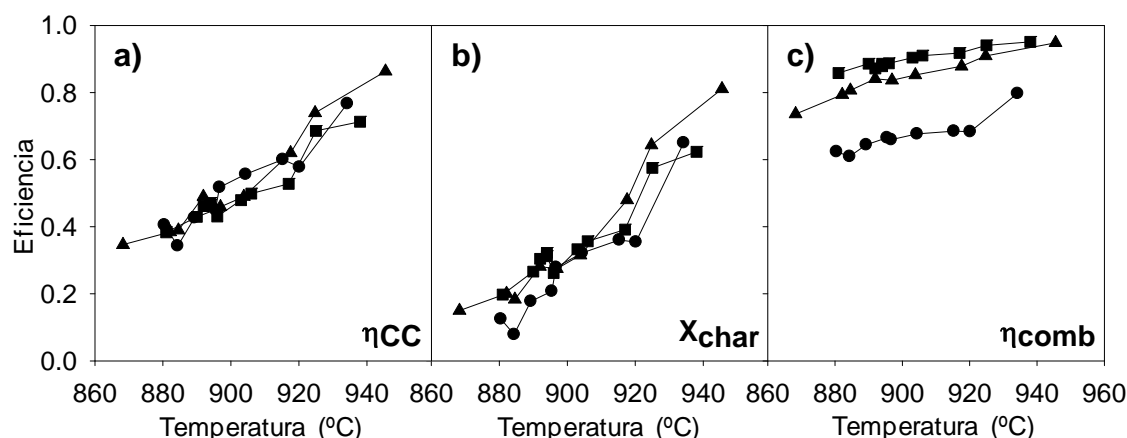


Figura 35. Variación de a) Captura de CO₂, b) conversión de char y c) eficacia de combustión con la temperatura del reactor de reducción para varios tamaños de partícula de carbón: —●— 74-125 μm ; —▲— 125-200 μm ; —■— 200-300 μm .

La eficacia de combustión variaba desde 70% a 870 °C hasta 95% a 950 °C para los tamaños de partícula mediano y grande. Las eficacias de combustión para el tamaño de partícula pequeño fueron menores porque una fracción relevante de char se gasificaba en la parte superior del reactor, donde los productos de gasificación no estaban en contacto con el transportador. Conviene señalar que en ninguno de los experimentos previos de CLC con combustibles sólidos hechos hasta la fecha se ha conseguido la oxidación completa en la salida del reactor de reducción (Berguerand y Lyngfelt, 2008a; b; 2009a; b; Wu y col., 2010; Shen y col., 2009a;b;c;2010). Además, la cantidad de gases inquemados era similar a la que se obtenía al usar un transportador de Ni muy reactivo (Shen y col., 2009b;2009c;2010).

3.3.2 Efecto del tamaño de partícula de carbón

El tamaño de partícula de carbón es un parámetro clave en la operación de los reactores de lecho fluidizado. Se analizaron los resultados obtenidos con tres tamaños de partícula de

carbón: +74-125, +125-200 y +200-300 μm . Las diferencias en la eficacia de combustión con el tamaño de partícula pequeño se podían explicar porque las partículas pequeñas se elutriaban más fácilmente y las partículas de char elutriadas podrían estar siendo gasificadas parcialmente en el freeboard del reactor. Ahí los productos de gasificación no estaban en contacto con el transportador y por tanto no podían oxidarse. Para las partículas de tamaño +74-125 μm se elutriaba un 35% del char introducido, mientras que para las partículas más grandes había valores menores al 5% en la mayoría de los casos. A 900 °C el tiempo de residencia del char era 9 min para +200-300 μm , 8 min para +125-200 μm y disminuía hasta 5 min para las partículas +74-125 μm . Las conversiones de char resultantes y las capturas de CO_2 eran similares para los diferentes tamaños de partícula. La Figura 36 muestra que la velocidad de gasificación de char aumentaba con la temperatura para todos los tamaños de partícula.

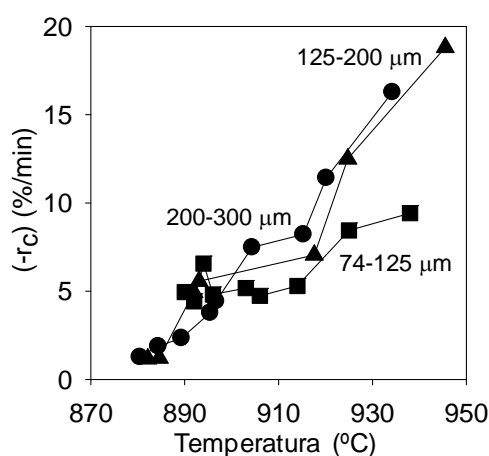


Figura 36. Velocidad de gasificación de char calculada considerando el reactor de reducción como un reactor de mezcla perfecta para diferentes temperaturas del reactor de reducción. Tamaño de partícula de carbón: ●—74-125 μm ; ▲—125-200 μm ; ■—200-300 μm .

3.3.3 Efecto del caudal de circulación de sólidos

Se analizó el efecto de la velocidad circulación de sólidos en el rendimiento del proceso. Para ello se utilizaron circulaciones de sólidos de 1.0 a 11.6 kg/h para tres tamaños de partícula de carbón a una temperatura promedio del reactor de reducción de 890 °C. Este intervalo correspondía a un tiempo de residencia de la ilmenita comprendido entre 4.2 y 48 minutos y una relación transportador a combustible ϕ entre 0.5 y 8.4. Es decir, la

circulación de sólidos se redujo tanto que se llegó a un estado en que ϕ estaba por debajo de la unidad, por lo que no había suficiente transportador disponible para conseguir combustión completa del carbón introducido.

La Figura 37.a) muestra los valores obtenidos de captura de CO_2 , η_{CC} , obtenida para todos los tamaños de partícula de carbón en función de la proporción de transportador a combustible. La captura de CO_2 es menor cuando mayor es ϕ , es decir, para una circulación de sólidos mayor. Esta tendencia es clara para ϕ cercanos a la unidad, aunque cuando ϕ tiene valores altos, la influencia es menor. Su valor sigue la tendencia del tiempo medio de residencia de sólidos, esto es, el descenso en η_{CC} se puede explicar porque el carbón se había gasificado menos, debido a un menor tiempo de residencia de los sólidos en el reactor de reducción.

Las eficacias de combustión estaban menos influidas por la circulación de sólidos. Esto indica que el proceso está mayoritariamente controlado por la gasificación de char, aunque la cantidad o la reactividad del transportador también tienen cierta influencia en el sistema. La Figura 37.b) muestra que la eficacia de combustión subía un poco cuando ϕ disminuía: de un 75% con $\phi=8$ a 86% con $\phi=1.1$. Cuando ϕ tenía valores cercanos a 1 la conversión de char aumentaba. Además en esas condiciones la importancia relativa de los productos de gasificación con respecto a todos los gases reactantes (volátiles y productos de gasificación) era mayor. Puesto que los productos de gasificación tenían conversión prácticamente completa, el porcentaje de gases sin convertir -principalmente procedentes de los volátiles- disminuyó. Por ello, mayores conversiones de char llevaron a mayores eficacias de combustión. Las eficacias de combustión menores obtenidas para el tamaño +74-125 μm se deben a la mayor fracción de char presente en el freeboard con partículas más pequeñas.

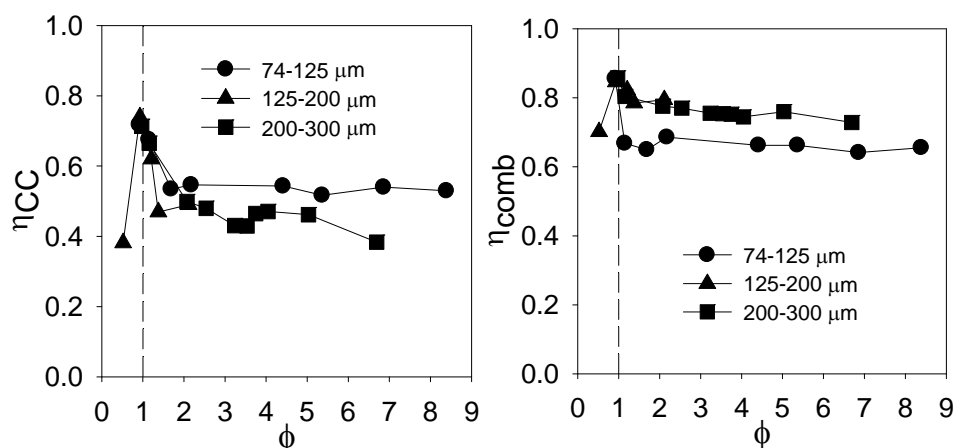


Figura 37. a) Captura de CO₂ y b) Eficacia de combustión con diferentes proporciones transportador a combustible ϕ para diferentes tamaños de partícula de carbón. $T_{FR}=890\text{ }^{\circ}\text{C}$. Carbón “El Cerrejón”.

Al usar relaciones de transportador a combustible ϕ menores que 1, el rendimiento del sistema cayó sustancialmente a pesar de que el tiempo de residencia fuera muy alto. Cuando ϕ bajaba hasta 0.5 la eficacia de combustión disminuía, porque no había suficiente oxígeno disponible para quemar el combustible alimentado. Como consecuencia, la conversión de char también se reducía porque el reactor se enriquecía en H₂ y CO generados, que son inhibidores para la velocidad de gasificación de char.

3.3.4 Efecto del flujo de alimentación de carbón

Asimismo se estudió el efecto del flujo de alimentación de carbón en el rendimiento del proceso. El flujo de alimentación de carbón se varió entre 33 y 83 g/h, correspondientes a una potencia térmica de 200 W_t a 505 W_t. En estos experimentos la temperatura del reactor de reducción se mantuvo constante a 890 °C y la circulación de sólidos era de 8.4 kg/h. Para realizar este estudio se utilizó un tamaño de partícula de carbón de +74-125 μm .

Cuando se introducía un flujo de alimentación de carbón mayor, los flujos correspondientes de todos los productos aumentaron porque había más combustible para desvolatilizar, gasificar y quemar. Sin embargo, la conversión de char no estaba realmente influida por un incremento en la alimentación de carbón en el intervalo utilizado, porque no había un aumento sustancial en el tiempo de residencia, como se puede ver en la Fig. 4 del artículo VI. La eficacia de combustión resultante no estaba influida por el flujo de

alimentación de carbón, debido a que la relación transportador a combustible era mayor que uno. Al alimentar más carbón, la variación de conversión de ilmenita y la transferencia de oxígeno crecieron proporcionalmente al aumento en la alimentación (ver Fig. 6 del artículo VI). Esto ratifica la afirmación de que en este sistema la eficacia de combustión no está limitada por la velocidad de reacción de la ilmenita, sino por la etapa de gasificación.

3.3.5 Efecto del agente gasificante: flujo y tipo

Para conocer el efecto del tipo de agente gasificante y su flujo, se hicieron distintos experimentos en la instalación CSIC-ICB-s1. El flujo de alimentación de vapor se varió de 110 a 190 L_N/h, correspondientes a unas velocidades de gas en el reactor de reducción de 0.07 a 0.12 m/s a 900 °C. La proporción de vapor a carbono fijo H₂O/C varió de 0.7 a 1.1. Hay que tener en cuenta que cuando los productos de gasificación se oxidan con la ilmenita, se forman H₂O y CO₂, los cuales pueden a su vez gasificar al combustible, de modo que se está regenerando el H₂O en el proceso. El aumento en el flujo de vapor tenía cierto efecto beneficioso sobre la conversión de char. Sin embargo, para condiciones de exceso de vapor, no había un efecto sustancial en la conversión de char, por lo que se concluye que no sería necesario tener relaciones H₂O/C mucho mayor a la unidad. Además, el cambio en el flujo de agente gasificante alimentado no influía en la eficacia de combustión.

También se evaluó el efecto de usar mezclas CO₂:H₂O como agentes fluidizantes sobre la etapa de gasificación y la eficacia del proceso en un sistema en continuo. Si se empleara CO₂ procedente de la recirculación de una fracción de la corriente de gas producto del reactor de reducción, disminuirían los requerimientos de generación de vapor para la gasificación.

La temperatura media del reactor de reducción utilizada fue 935 °C. El flujo total de agente gasificante era 190 L_N/h y la velocidad circulación de sólidos 3.3 kg/h. Los resultados mostraron que la conversión de char aumentaba cuanto mayor era la fracción de vapor en el agente gasificante, como también se había visto antes en los experimentos en lecho fluidizado discontinuo. Para el carbón bituminoso alto en volátiles colombiano la gasificación con vapor era más rápida que con CO₂. Por otro lado, la eficacia de

combustión no estaba realmente influida por el agente gasificante usado. Cuando se gasificaba con CO_2 , se generaba más CO que en la gasificación con vapor, en la que además se genera H_2 . Este resultado no coincide con el encontrado en lecho fluidizado discontinuo empleando carbón bituminoso sudafricano medio en volátiles. Esto se atribuye a que en esta planta la eficacia de combustión estaba limitada por la combustión de los volátiles, la cual no está influida por el agente fluidizante. Por tanto, sería deseable el uso limitado de CO_2 en el agente fluidizante para mantener velocidades de gasificación altas para este combustible. Por otro lado, la implementación de un sistema de separación de carbono que aumentara el tiempo de residencia de char compensaría una posible bajada de rendimiento del sistema causada por una velocidad de gasificación baja.

3.3.6 Efecto de la adición de caliza

La influencia de la adición de caliza a un lecho de ilmenita se estudió en una planta piloto en continuo de CLC de 10 kW_t con combustibles sólidos. Los resultados obtenidos en este trabajo componen el artículo VII. Este estudio estaba motivado por experimentos previos donde se detectó que la adición de caliza calcinada en un lecho fluidizado discontinuo tenía cierto efecto beneficioso sobre la velocidad de conversión de char y conducía a un crecimiento en la conversión de gas (Teyssié y col., 2011). En la unidad en continuo se hicieron experimentos usando una mezcla ilmenita+caliza como material de lecho, y también usando solo ilmenita como comparación. Se estudió su efecto variando la circulación de sólidos global, ya que es un parámetro de operación importante que determina el tiempo de residencia del combustible sólido. Los experimentos se realizaron a dos temperaturas del reactor de reducción: 950 °C y 1000 °C. El flujo de combustible era 479 g/h, que es una potencia de combustible de 4.2 kW_t . La recirculación de partículas entre reactores se controlaba con el flujo de aire del reactor de oxidación que se variaba de 155 a 190 LN/min . El combustible utilizado era coque de petróleo, que tiene una fracción de materia volátil relativamente baja, 9.9%. Por ello, solo los procesos de gasificación y oxidación de los productos de gasificación son realmente el objetivo de este estudio.

Como ejemplo de los resultados más importantes obtenidos, la Figura 38 muestra la comparación entre la demanda de oxígeno, Ω_{OD} , y captura de CO_2 , η_{CC} , obtenidas con las

condiciones experimentales usadas, para los experimentos hechos a 950 y 1000 °C; y utilizando solo ilmenita como material de lecho y tras la adición de caliza. La fracción de caliza en el lecho del reactor de reducción era de 12 %m. La Tabla 8 muestra un resumen de los valores promedio de los resultados encontrados en los principales experimentos realizados: captura de CO₂, η_{CC} , demanda de oxígeno, Ω_{OD} , relación transportador a combustible, ϕ , y tiempo medio de residencia del transportador en el reactor de reducción, $t_{r,ilm}$.

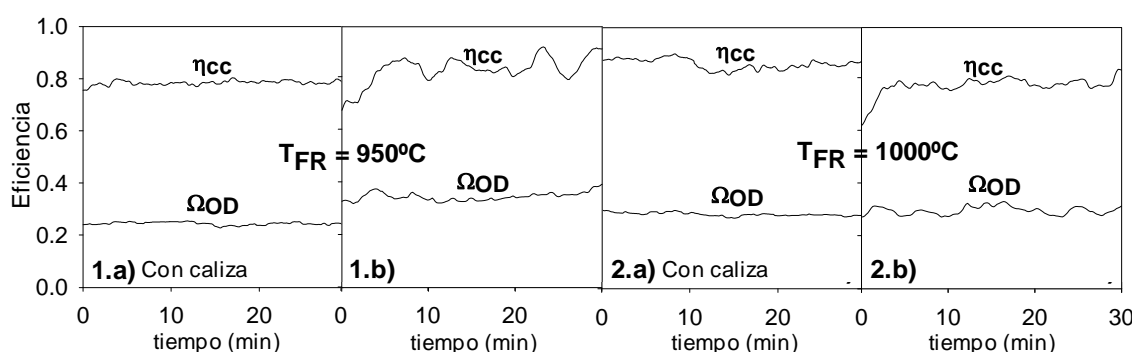


Figura 38. Comparación entre Ω_{OD} y η_{CC} a $T_{FR}=1$) 950 °C y 2) 1000 °C usando a) Mezcla ilmenita+caliza y b) Ilmenita como material de lecho. Flujo de carbón=479 g/h.

Se encontró que la conversión de los productos de gasificación tras la adición de caliza era mayor a 950 °C, pues disminuía la demanda de oxígeno Ω_{OD} de 0.33 a 0.24. Para un tiempo medio de residencia de 10.7 minutos, la captura de CO₂ η_{CC} era 0.79. Para poder comparar experimentos con el mismo tiempo de residencia, se obtuvo un valor interpolado de η_{CC} de 0.76 al usar solo ilmenita, para un valor medio de $t_{r,ilm}$ de 10.7 minutos. Por tanto, η_{CC} era algo mayor con la mezcla ilmenita+caliza. A 1000 °C no había una diferencia significativa en la conversión de gas, ya que Ω_{OD} era bastante similar tras añadir caliza. Sin embargo, la conversión de char mejoró con la presencia de la caliza: η_{CC} aumentó de 0.77 a 0.86, como se puede ver en la Tabla 8.

En cuanto a la influencia de añadir caliza al proceso CLC con ilmenita, a 950°C hay una reducción en la demanda de oxígeno, pero a 1000°C no hay una diferencia clara. En todos los casos el char se convertía más rápidamente en presencia de caliza.

Tabla 8. Resumen de los valores obtenidos en los experimentos en continuo con coque de petróleo como combustible y con ilmenita o mezcla caliza-ilmenita como material de lecho.

$T_{FR} = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$			
Material de lecho	η_{CC}	Ω_{OD}	$t_{r,ilm}(\text{min})$
Ilmenita + Caliza	0.79	0.24	10.7
Ilmenita	0.7	0.33	8.1
Ilmenita	0.83	0.33	13.5
$T_{FR} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$			
Material de lecho	η_{CC}	Ω_{OD}	$t_{r,ilm}(\text{min})$
Ilmenita + Caliza	0.86	0.28	10.8
Ilmenita	0.58	0.28	4.9
Ilmenita	0.77	0.29	9.2

La adición de caliza provocaba cierta mejora en la eficacia, para la gasificación así como para la conversión de gas debido a su efecto en el equilibrio Water-Gas Shift. La Figura 39 muestra la fracción $(F_{H_2,FR} \cdot F_{CO_2,FR}) / (F_{H_2O,FR\ out} \cdot F_{CO,FR})$ obtenida para los experimentos hechos solo con ilmenita y con ilmenita + caliza a 950 °C y 1000 °C. También se ha representado la constante de equilibrio k_{WGS} a cada temperatura. La composición de los gases de salida estaba más cerca del equilibrio WGS tras la adición de caliza, es decir, de una formación mayor de $H_2 + CO_2$ a las dos temperaturas, aunque la diferencia era más acusada a 950 °C.

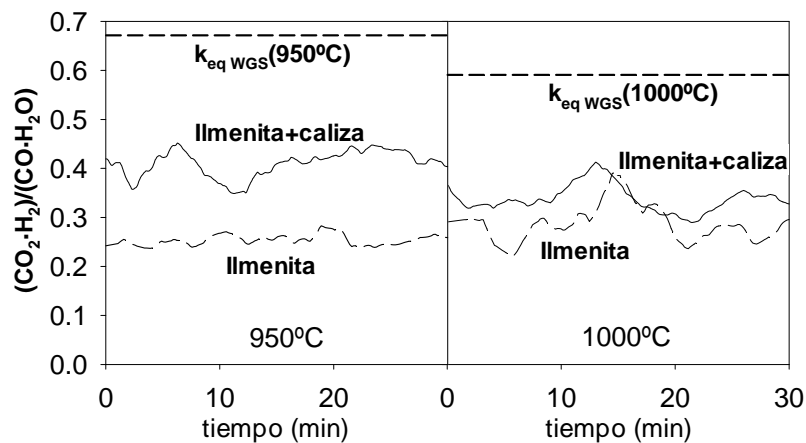


Figura 39. Fracción $(F_{H_2,FR} \cdot F_{CO_2,FR}) / (F_{H_2O,FR\ out} \cdot F_{CO,FR})$ para experimentos con mezcla ilmenita + caliza y con ilmenita como material de lecho a 950 °C y 1000 °C.

Por tanto, la adición de caliza provoca que el CO y H₂O reaccionen para dar CO₂ y H₂, es decir, los componentes de Ca actúan como catalizadores para la reacción WGS (Teyssié y col., 2011). Esto ocurre además en presencia de un transportador, la ilmenita, que reacciona más rápido con H₂ que con CO. En consecuencia, la oxidación de gas será más rápida, lo que se traduce en una mayor conversión de gas y menor demanda de oxígeno. Este efecto se ve claramente a 950 °C (ver la Figura 38.a)), aunque a 1000 °C la mejora en cuanto a la conversión de gas era residual cuando había CaO presente en la mezcla de sólidos (ver la Figura 38.b)). De los resultados de la Figura 39 parece que la reacción WGS es por sí misma igual de rápida a 1000 °C para que ocurra en una extensión similar con y sin caliza.

3.3.7 Efecto del rango del carbón

Para conocer el efecto del rango del carbón utilizado se realizaron experimentos en continuo con diferentes carbones, desde lignito hasta antracita. En ellos se estudiaron la captura de CO₂ y las eficacias de combustión como parámetros representativos del rendimiento del proceso. De este modo, se analizó la viabilidad de la tecnología con carbones de diferentes rangos en función de las propiedades de diferentes combustibles sólidos. Este estudio se recoge en el artículo IX. Investigaciones previas llevadas a cabo en lecho fluidizado discontinuo señalaban que la conversión de char está relacionada con la reactividad de las partículas de combustible sólido (Linderholm y col. 2011), siendo la naturaleza del transportador de menor relevancia (Leion y col., 2008a; 2009d).

Tabla 9 La Tabla 9 muestra las condiciones de operación utilizadas en las series de experimentos realizados, donde se variaron la temperatura del reactor de reducción y el tipo de agente gasificante (con mezclas H₂O:CO₂). El flujo de circulación de sólidos medio era de 3.0 kg/h y la relación resultante transportador a combustible para todos los combustibles estaba entre 1.0 y 1.1. El flujo de agente gasificante era 190 L_N/h, correspondiente a una velocidad de gas de 0.12 m/s a 900°C. Los flujos introducidos son los mismos que en los experimentos de carbón bituminoso alto en volátiles colombiano. En la discusión de resultados se va a incluir un experimento previo hecho con este carbón, que tenía un tiempo de residencia de sólidos y un inventario similar de ilmenita.

Tabla 9. Condiciones de las series de experimentos con los diferentes tipos de carbones empleados: lignito, carbón bituminoso medio en volátiles sudafricano y antracita.

Efecto de la temperatura					
Tipo de carbón	$T_{FR}, ^\circ C$	Alimentación de carbón, g/h	$\frac{\text{Agente Gasif.}}{\text{C fijo}}$	Mezcla Gasif., %H ₂ O	Potencia térmica, W _t
Lignito	870-920	100	3.0	100	450
Bituminoso medio en vol.	850-915	79	2.3	100	580
Antracita	870-930	94	1.8	100	570
Efecto de la mezcla de gasificación H ₂ O:CO ₂					
Tipo de carbón	$T_{FR}, ^\circ C$	Alimentación de carbón, g/h	$\frac{\text{Agente Gasif.}}{\text{C fijo}}$	Mezcla Gasif., %H ₂ O	Potencia térmica, W _t
Lignito	920	100	3.0	100; 60; 0	450
Bituminoso medio en vol.	910	79	2.3	100; 58; 0	580
Antracita	925	94	1.8	100; 48; 0	570

Se hicieron experimentos a diferentes temperaturas comprendidas entre 850 y 930 °C. La Figura 40.a) muestra la captura de CO₂ obtenida a distintas temperaturas para los carbones utilizados, así como los valores que se alcanzaron para carbón bituminoso alto en volátiles colombiano en el estudio previo. Se encontró que η_{CC} dependía fuertemente del rango del carbón a través de la velocidad de gasificación de char de cada carbón. El lignito logró los valores más altos de η_{CC} , seguido de carbón bituminoso alto en volátiles colombiano, bituminoso medio en volátiles sudafricano y finalmente la antracita. Como ejemplo, a 900°C η_{CC} era 0.90 para lignito, 0.55 para bituminoso alto en volátiles (a 890°C), 0.54 para bituminoso medio en volátiles y 0.29 para antracita. La captura de CO₂ dependía de la conversión de char y de la proporción $F_{C,vol}/F_{C,char\ eff}$ del carbón considerado.

La Figura 40.b) muestra la conversión de char alcanzada a varias temperaturas para los carbones estudiados. El lignito tenía una conversión de char mucho mayor que los demás carbones. Las conversiones de char obtenidas para los demás carbones eran más parecidas, indicando que tenían velocidades de gasificación similares, pero menores que la de lignito.

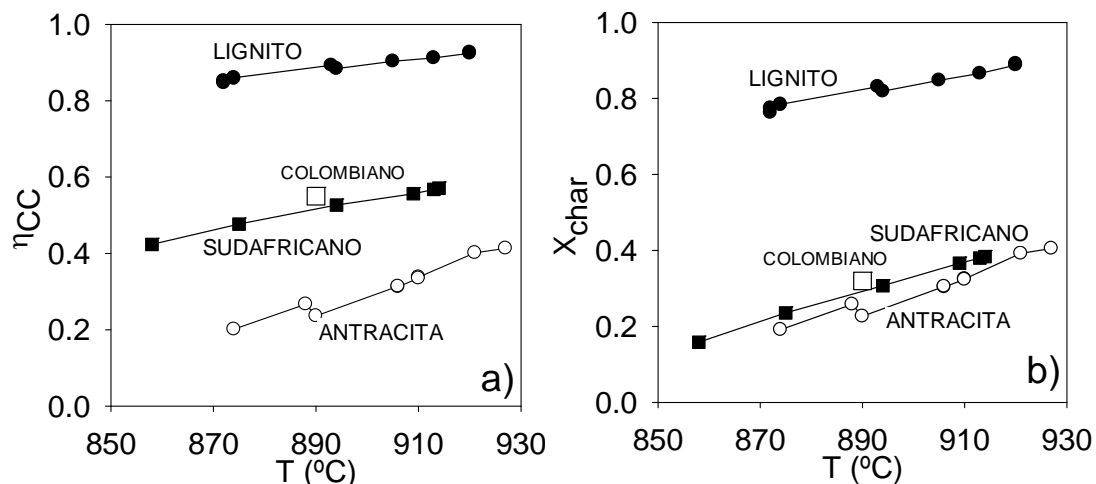


Figura 40. Variación de a) Captura de CO_2 y b) Conversión de char con la temperatura del reactor de reducción para —●—lignito, —□— Carbón bituminoso AV colombiano, —■— Carbón bituminoso MV sudafricano,—○—antracita.

El tiempo de residencia de sólidos era similar para todos los combustibles empleados, es decir, el char de todos los combustibles tenía un tiempo parecido para gasificarse, que era de unos 14 minutos. De estos resultados se puede concluir que las velocidades de gasificación siguen el orden esperado en relación con el rango de los diferentes carbones: es mucho más rápido para lignito, luego para carbón bituminoso alto en volátiles, carbón bituminoso medio en volátiles y es más lento para antracita. Al calcular las velocidades de gasificación en todos los experimentos, se ratificó esta afirmación. Esto a su vez también coincidía con la tendencia de las velocidades de gasificación de char presumible para el rango de los carbones usados (Johnson, 1981).

Tanto la conversión de char como la captura de CO_2 para la antracita eran similares porque la fracción de materia volátil que tiene es baja, mientras que para los demás carbones los valores de captura eran mayores. Para el lignito las diferencias entre X_{char} y η_{CC} no eran muy grandes porque X_{char} ya era bastante alta. Los carbones bituminoso alto en volátiles colombiano y medio en volátiles sudafricano tenían similares fracciones de volátiles y carbono fijo, siendo también parecidas las X_{char} alcanzadas, de modo que su aumento en η_{CC} comparado con X_{char} era similar.

La Figura 41.a) muestra que para los combustibles utilizados en este trabajo, las eficacias de combustión aumentan ligeramente con la temperatura por el incremento en la velocidad de reacción de la ilmenita. Además, para todas las temperaturas de estudio, $\eta_{\text{comb FR}}$ era mayor para la antracita, seguida por el lignito y el carbón bituminoso medio en volátiles sudafricano, que era similar al bituminoso alto en volátiles colombiano. Como se concluyó a partir de los experimentos con carbón bituminoso colombiano, los volátiles liberados tienen un peor contacto con las partículas de transportador y por eso tienen una conversión menor. Por el contrario, los productos de gasificación se oxidan en gran medida. Esto explica la mayor $\eta_{\text{comb FR}}$ para la antracita, puesto que la fracción de volátiles es menor.

Aunque el lignito tiene una fracción de materia volátil mayor comparada con el carbón sudafricano, la $\eta_{\text{comb FR}}$ resultante para lignito era algo superior, porque la fracción relativa de productos de gasificación comparada con los volátiles era mayor debido a la alta velocidad de gasificación de char de lignito. Por ejemplo, a 900°C $\eta_{\text{comb FR}}$ era 0.73 para carbón bituminoso alto en volátiles colombiano (a 890°C), 0.84 para antracita, 0.75 para lignito y 0.73 para carbón bituminoso medio en volátiles sudafricano. Los tiempos de residencia de los sólidos eran similares para todos los carbones usados, aunque los inventarios de sólidos tenían ciertas diferencias que también afectaban a los resultados: 1770 kg/MW_t para lignito, 1580 kg/MW_t para carbón colombiano, 1380 kg/MW_t para carbón sudafricano y 1400 kg/MW_t para antracita.

Si se supone combustión completa de los productos de gasificación, se puede definir una eficacia de combustión de la materia volátil, $\eta_{\text{comb vol}}$, calculada con la Ec.(41). Este parámetro puede dar una idea de cuánto se han oxidado los volátiles de cada tipo de combustible.

$$\eta_{\text{comb vol}} = \frac{\text{O}_{2 \text{ demand gases FR}}}{\text{O}_{2 \text{ demand volátiles}}} = \frac{2 \cdot F_{\text{CH}_4, \text{FR}} + 0.5 \cdot F_{\text{H}_2, \text{FR}} + 0.5 \cdot F_{\text{CO}, \text{FR}}}{\text{O}_{2 \text{ demand carbón}} - \text{O}_{2 \text{ demand char}}} \quad (41)$$

Como se puede ver en la Figura 41.b), la eficacia de combustión de los volátiles era menor para la antracita, mayor para lignito y muy similar para ambos carbones bituminosos. Esto podría explicarse por la composición de volátiles de cada tipo de combustible: el oxígeno

demandado por los volátiles de la antracita es mayor que el demandado por los volátiles del lignito, seguidos por los valores para los carbones bituminoso sudafricano y colombiano. La eficacia de combustión de volátiles promedio era alrededor de 52% para lignito, 61% para carbón bituminoso alto en volátiles colombiano, 58% para carbón bituminoso medio en volátiles sudafricano y 42% para antracita.

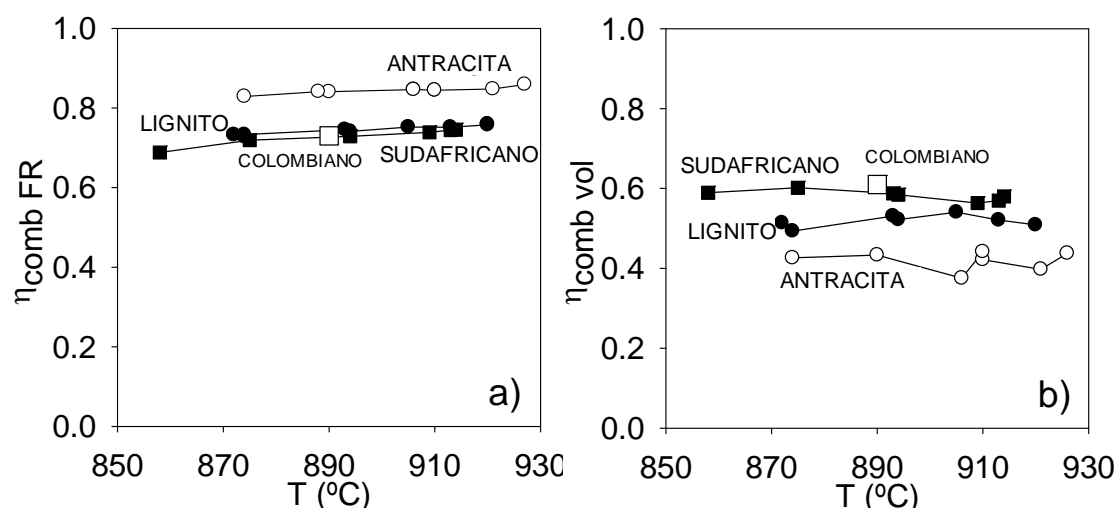


Figura 41. Variación de a) Eficacia de combustión del reactor de reducción y b) Eficacia de combustión de volátiles con la temperatura del reactor de reducción para —●—lignito, —□—carbón bitum. AV colombiano, —■— carbón bitum. MV sudafricano, —○—antracita.

Puesto que la velocidad de gasificación del combustible en este proceso es un factor determinante, se determinó el efecto de usar una mezcla de gas $\text{CO}_2\text{:H}_2\text{O}$ sobre la etapa de gasificación y la eficacia total del proceso con los combustibles usados en este trabajo. En el caso del lignito no se encontró apenas cambio en el rendimiento del proceso al gasificar con CO_2 , como se puede ver en la Figura 42. Por otro lado, para la antracita la menor velocidad de gasificación de char con CO_2 lleva a una caída sustancial en la eficacia de captura de CO_2 . La eficacia de combustión no está afectada por el agente gasificante usado. Por tanto, según el tipo de combustible, se puede reemplazar parte de vapor como agente gasificante por CO_2 recirculado del flujo de salida del reactor de reducción, consiguiendo una eficacia similar y con ello ahorrando la energía derivada de la generación de vapor.

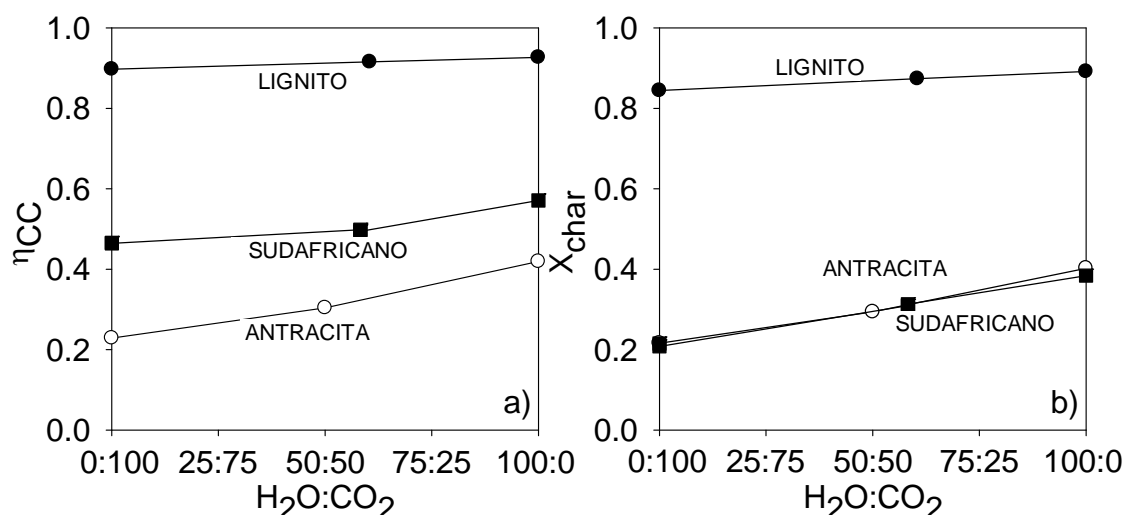


Figura 42. Variación de a) Captura de CO₂ y b) Conversión de char con mezclas H₂O:CO₂ como agente gasificante para ●—lignito, ■—carbón bitum. MV sudafricano, ○—antracita.

En este estudio se concluyó que los gases inquemados a la salida del reactor de reducción proceden de la materia volátil que no se ha oxidado completamente. Se ha observado que a altas temperaturas del reactor de reducción, las reacciones de gasificación y combustión son más rápidas para todos los tipos de combustibles sólidos. En cuanto a la eficacia de combustión en el reactor de reducción, esta es mayor para temperaturas altas, mayores inventarios de sólido y para combustibles sólidos con menores contenidos en volátiles y con velocidades de gasificación rápidas. Con respecto a la captura de CO₂, esta es mayor para los combustibles sólidos con velocidades de gasificación de char más rápidas y también cuando el contenido en volátiles en el combustible es mayor. Se concluye que se pueden obtener valores altos de captura de CO₂, pero que para ello es esencial tener un sistema de separación de carbono de alta eficacia que reintroduzca partículas de char sin convertir al reactor de reducción, especialmente para combustibles sólidos con bajas velocidades de gasificación como las antracitas. Además, dependiendo del tipo de combustible, se puede reemplazar parte del vapor como agente gasificante por CO₂.

4 Modelo simplificado y optimización de CLC con combustibles sólidos

Un modelo teórico validado experimentalmente es una herramienta útil para entender de un modo general la operación de un sistema, y para predecir la influencia de las diferentes variables y optimizar sus valores. Un modelo validado también se puede usar para realizar el diseño de una planta industrial. En este capítulo se ha desarrollado un modelo teórico simplificado para el reactor de reducción de un proceso iG-CLC usando ilmenita como transportador de oxígeno basado en un esquema de reacción sencillo. Los cálculos del modelo se hicieron considerando como combustible sólido el carbón bituminoso alto en volátiles colombiano “El Cerrejón”. Para desarrollar un modelo simplificado de iG-CLC, es necesario conocer: (1) el esquema de reacción a considerar para el balance de masa con reacción; (2) el contenido y composición de la materia volátil en el carbón; (3) la cinética de gasificación de char con los agentes gasificantes usados; y (4) la cinética de la reacción posterior de los componentes gaseosos (CO, H₂, CH₄) con el transportador.

4.1 Cinética de gasificación

Para la gasificación de char los agentes gasificantes más comunes son el vapor de agua y CO₂, a través de los cuales se generan H₂ y CO según las reacciones siguientes:



Las cinéticas de las reacciones de gasificación para el carbón bituminoso colombiano se obtuvieron mediante termogravimetría. Estas cinéticas se utilizaron en el modelo del sistema iG-CLC. Para determinar la cinética, se obtuvieron las curvas de conversión frente a tiempo a diferentes temperaturas (900-1050°C), concentraciones de agente gasificante (20-80 %vol. H₂O o CO₂) y concentraciones de gas producto (0-40 %vol. H₂ o CO). Como ejemplo, la Figura 43 muestra las curvas de conversión de char con el tiempo para las reacciones de gasificación con H₂O del carbón “El Cerrejón” a diferentes temperaturas y fracciones de H₂ como inhibidor obtenidas por TGA. En los experimentos de TGA, la

muestra de carbón se calienta en N₂ y tiene lugar la pirólisis hasta que se alcanza peso constante a la temperatura de reacción. Después se introduce la mezcla de gas para la gasificación de char.

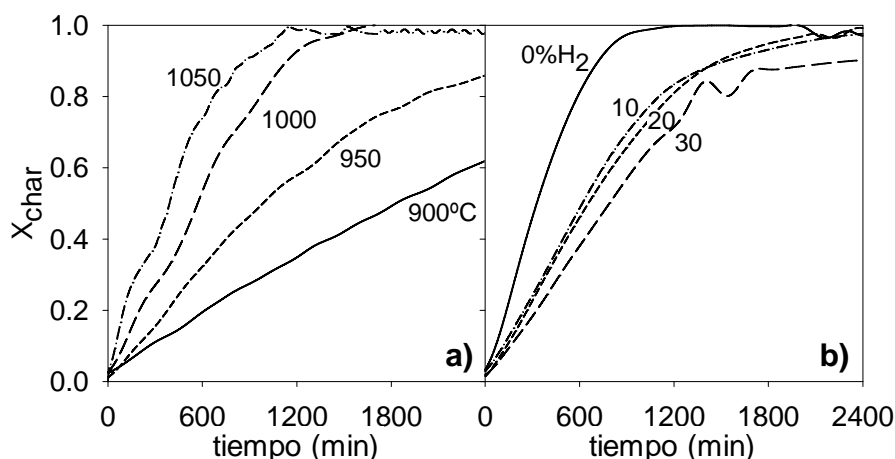


Figura 43. Curvas de conversión de char con el tiempo para las reacciones de gasificación con H₂O de carbón “El Cerrejón” obtenidas por TGA a) a diferentes temperaturas, usando 20% H₂O + 0% H₂; y b) con 40% H₂O y diferentes fracciones de H₂ a 1000°C.

Se usó un procedimiento similar al de Adánéz y col. (1985). Para la obtención de los parámetros cinéticos se usó el modelo homogéneo de reacción con control por la reacción química, con la reacción en la superficie siguiendo el modelo de reacción de Langmuir-Hinshelwood. En este modelo la velocidad de reacción es constante con la conversión de char. La velocidad de gasificación ($-r_c$) se define según la Ec. (44).

$$(-r_c) = \frac{1}{(1 - X_{char})} \frac{dX_{char}}{dt} = \frac{k_1 p_{react}}{1 + k_2 p_{react} + k_3 p_{prod}} \quad (44)$$

donde X_{char} es la conversión de char, p_{react} es la presión parcial de los reactantes gaseosos, es decir, H₂O o CO₂, p_{prod} es la presión parcial de los productos de gasificación, es decir, H₂ o CO, y k_1 , k_2 y k_3 son las constantes cinéticas. A partir de esta expresión se obtuvieron los parámetros cinéticos de gasificación al usar H₂O y CO₂ como agentes gasificantes y teniendo en cuenta el efecto inhibitor del H₂ y CO. Las constantes cinéticas de gasificación obtenidas se recogen en la Tabla 10.

Tabla 10. Constantes cinéticas de gasificación para char de carbón “El Cerrejón” pre-tratado. Agentes gasificantes: H₂O/H₂ y CO₂/CO.

	H ₂ O			CO ₂		
	k _{1,H₂O} (s ⁻¹ bar ⁻¹)	k _{2,H₂O} (s ⁻¹ bar ⁻¹)	k _{3,H₂O} (s ⁻¹)	k _{1,CO₂} (s ⁻¹ bar ⁻¹)	k _{2,CO₂} (s ⁻¹ bar ⁻¹)	k _{3,CO₂} (s ⁻¹)
k _o	52.6	2.81·10 ⁻⁶	8.1·10 ⁻⁹	4.53·10 ³	3.28·10 ⁻⁷	1.84·10 ⁻⁶
E _a (kJ/mol)	95.1	-135.1	-218.5	160.1	-158.5	-157.6

4.2 Cinética de las reacciones de la ilmenita

Para modelar un sistema CLC es necesario determinar la reactividad bajo diferentes temperaturas y concentraciones de gas. Por ello, el objetivo de esta sección, un estudio publicado en el artículo II, es determinar la cinética de las reacciones de reducción y oxidación que tienen lugar en el proceso CLC usando ilmenita como transportador de oxígeno. Debido al beneficio de usar ilmenita calcinada frente a fresca y a la activación de la ilmenita durante los ciclos redox, se analizó la reactividad de la ilmenita calcinada y activada. La reacción estudiada fue la reducción de los componentes de la ilmenita oxidada, Fe₂TiO₅ y Fe₂O₃ a FeTiO₃ y Fe₃O₄, y viceversa para la oxidación. Los experimentos se realizaron en TGA usando H₂, CO y CH₄ como gases reductores a diferentes temperaturas (800, 850, 900 y 950 °C) y concentraciones de gas (5%, 15%, 30%, 50%). Los resultados preliminares mostraban que los productos de la reacción, es decir, H₂O o CO₂, no influían en la velocidad de reacción. Para analizar la reactividad de la reacción de oxidación, se usó O₂ como gas reactante a diferentes temperaturas (800, 850, 900 y 950 °C) y concentraciones de gas de 5 a 21 %vol. Para estudiar la oxidación, la muestra se reducía primero con un gas reductor de composición 5 %vol. H₂ y 40 %vol. H₂O a 900 °C como temperatura de referencia. Así, las partículas iniciales estaban compuestas por Fe₃O₄ y FeTiO₃, simulando de este modo el comportamiento esperado en un sistema CLC.

La capacidad de transporte de oxígeno R_{O,ilm} de la ilmenita calcinada era del 4% y R_{O,ilm} era 3.3% para la ilmenita activada utilizada. Sin embargo, aunque las partículas activadas

tuvieran otros valores de $R_{O,ilm}$, se encontró que la velocidad de transferencia de oxígeno $R_{O,ilm} \cdot (dX_i/dt)$ es constante. En el artículo II se argumenta sobre el uso de la cinética cuando $R_{O,ilm}$ cambia durante el proceso de activación. Para la determinación de la cinética, los datos usados correspondían al primer periodo de reducción u oxidación, porque la reactividad de la ilmenita varía durante los primeros ciclos al usar ilmenita calcinada. Las velocidades de reacción de las muestras totalmente activadas no varían con los ciclos redox.

Determinación de la cinética

El modelo utilizado es el modelo de grano con reacción uniforme en la partícula con modelo de núcleo decreciente y con control de la reacción química en el grano. El modelo supone que la partícula consiste en un número de granos esféricos no porosos de radio inicial uniforme, r_g . Las ecuaciones que describen este modelo son:

$$\frac{t}{\tau_{chr}} = 1 - (1 - X_i)^{1/3} \quad \tau_{chr} = \frac{\rho_m r_g}{b k_s C_g^n} \quad (45)$$

Este modelo describe el progreso de la reacción de reducción de la ilmenita calcinada y activada, así como la reacción de oxidación para la ilmenita activada. Sin embargo, el mecanismo de oxidación de la ilmenita calcinada era un poco diferente: se encontró que seguía un mecanismo en dos etapas que cambiaba de un control por la reacción química a un control difusional en la partícula debido a la pérdida de porosidad dentro de la partícula a medida que avanza la oxidación. Por ello se necesitó una resistencia mixta entre la reacción química y la difusión en el producto sólido. En este caso se supuso que la velocidad de reacción está controlada por la reacción química en el grano mientras disminuye la porosidad de las partículas porque el volumen de los productos ($Fe_2TiO_5 + TiO_2$ y Fe_2O_3) es mayor que el de los reactantes ($FeTiO_3$ y Fe_3O_4). Esta etapa controlada químicamente continúa hasta que la porosidad colapsa en un valor de conversión determinado, X_{chr} , que se determina a partir de las curvas conversión-tiempo. Desde este punto, se supone que la oxidación continúa siguiendo un modelo de núcleo decreciente en la partícula, y que está controlada por la difusión en la capa de producto

sólido. Asimismo, se encontró que la concentración de oxígeno no afecta a la velocidad de oxidación cuando la reacción está controlada por la difusión a través de la capa de producto. Esto está en concordancia con el trabajo de Rao y Prototypeaud (1975) que indica que el mecanismo controlante en esta difusión es la migración de los iones hierro a la superficie de la capa de producto. Las ecuaciones que definen esta etapa de la oxidación son:

$$\frac{t}{\tau_{dif}} = 3 \left[1 - (1 - X'_0)^{2/3} + \frac{1 - Z + (1 - Z)(1 - X'_0)^{2/3}}{Z - 1} \right] \quad \tau_{dif} = \frac{\rho_m r_g^2}{6 \bar{b} D_e} \quad (46)$$

El orden de reacción, n , para cada gas reactante se obtuvo del cálculo de X_{chr} al ajustar las curvas experimentales conversión-tiempo a las ecuaciones del modelo para distintas concentraciones de gas. De los experimentos hechos a diferentes temperaturas, se obtuvieron los valores para la constante cinética de la reacción química, k_s , en función de la temperatura. Se utilizó una dependencia de la constante cinética con la temperatura tipo Arrhenius. Como ejemplo, la Figura 44 muestra el efecto de la concentración de H_2 y la Figura 45 representa el efecto de la concentración de O_2 sobre las curvas de conversión-tiempo, junto con las predicciones del modelo correspondientes para ilmenita calcinada y activada. Se puede ver que los modelos de reacción propuestos predecían razonablemente bien los resultados experimentales para ilmenita calcinada y activada para todas las condiciones de operación.

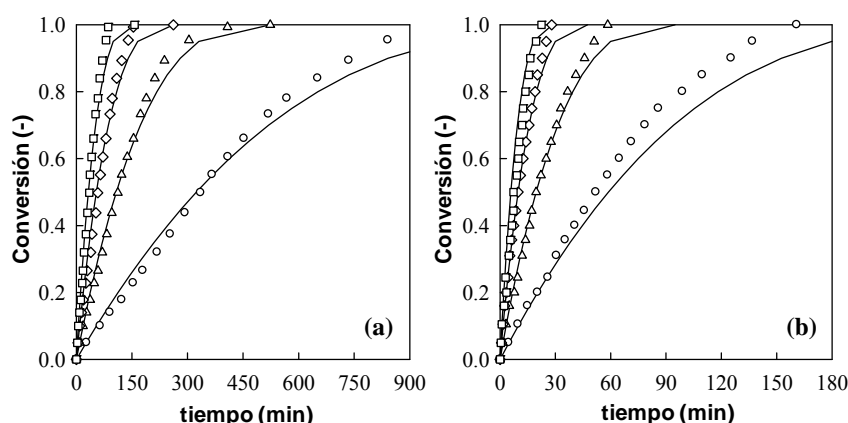


Figura 44. Efecto de la concentración de H_2 sobre la reacción de reducción para ilmenita (a) Calcinada y (b) Activada. $T=900$ °C. Concentración de H_2 : \circ 5 %vol.; \triangle 15 %vol.; \diamond 30 %vol.; \square 50 %vol. 20 %vol. H_2O . Línea continua: predicciones del modelo.

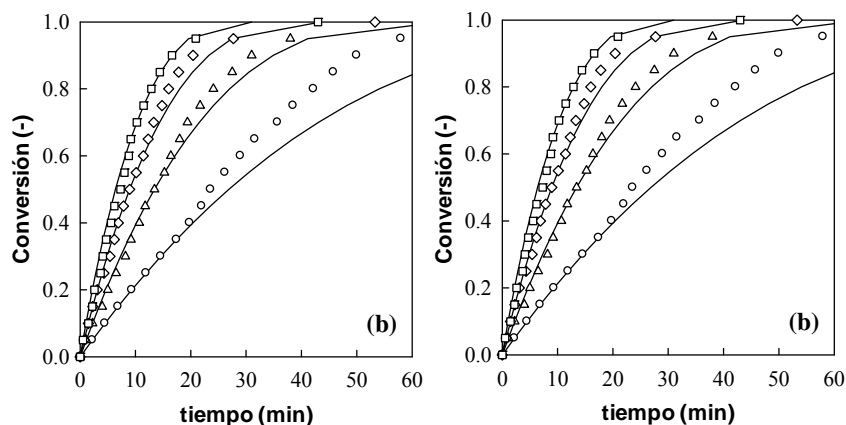


Figura 45. Efecto de la concentración de O_2 sobre la reacción de oxidación para ilmenita (a) Calcinada y (b) Activada. $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Concentración de O_2 : \circ 5 %vol.; \triangle 10 %vol.; \diamond 15 %vol.; \square 21 %vol. Línea continua: predicciones del modelo.

La Tabla 11 recoge los parámetros cinéticos obtenidos para la reducción con H_2 , CO y CH_4 , y la oxidación con O_2 para la ilmenita calcinada y la activada. El artículo II tiene más detalles sobre los cálculos hechos para obtener la cinética de estas reacciones.

Tabla 11. Parámetros cinéticos de la reducción de ilmenita con H_2 , CO y CH_4 , y oxidación con aire.

	Calcinada				Activada			
	H_2	CO	CH_4	O_2	H_2	CO	CH_4	O_2
ρ_m (mol/m ³)	13590	13590	13590	31100	13590	13590	13590	31100
r_g (m)	$0.5 \cdot 10^{-6}$	$0.5 \cdot 10^{-6}$	$0.5 \cdot 10^{-6}$	$0.48 \cdot 10^{-6}$	$1.25 \cdot 10^{-6}$	$1.25 \cdot 10^{-6}$	$1.25 \cdot 10^{-6}$	$1.20 \cdot 10^{-6}$
\bar{b}	1.19	1.19	4.74	4	1.45	1.45	5.78	4
k_{so} (mol ¹⁻ⁿ m ³ⁿ⁻² s ⁻¹)	$5.1 \cdot 10^{-1}$	$2.1 \cdot 10^{-1}$	8.8	$8.0 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$	10.5	$1.9 \cdot 10^{-3}$
E_{chr} (kJ/mol)	109	113	165	12	65	81	136	25
n	1	1	1	1	1	0.8	1	1
D_{e0} (mol m ⁻² s ⁻¹)				$1.37 \cdot 10^{-5}$				
E_{dif} (kJ/mol)				77				

Análisis de la reactividad a partir de la cinética

Para analizar la reactividad de la ilmenita y compararla con otros transportadores, se realizó una estimación preliminar del inventario de sólidos necesario para los combustibles

gaseosos H_2 , CO y CH_4 . Para ello, se introdujo la cinética de reacción de la ilmenita en un modelo simplificado propuesto por Abad y col. (2007a). El modelo simplificado considera que los sólidos están en mezcla perfecta, que no hay restricción para el contacto gas-sólido y que la reacción en el sólido sigue el modelo de núcleo decreciente en el grano. Este modelo considera el efecto de la distribución de tiempos de residencia de la ilmenita en su reactividad. Los parámetros cinéticos pueden introducirse en este modelo y así describir los reactores de un sistema CLC con combustibles gaseosos.

La Tabla 12 muestra los inventarios mínimos de sólidos calculados, y que pueden a su vez compararse con los inventarios de sólidos calculados para otros transportadores sintéticos (Abad y col., 2007a; Zafar y col., 2007a,b). Para comparar con otros transportadores, solo se considera un inventario de sólidos mínimo para las partículas activadas, ya que se espera que la activación en el sistema CLC tenga lugar rápidamente. Los inventarios de sólidos calculados para el reactor de oxidación ($30-47 \text{ kg/MW}_t$) están dentro del intervalo de los calculados para otros transportadores basados en Ni, Cu, Mn y Fe, que estaban en el intervalo $10-60 \text{ kg/MW}_t$. Sin embargo, los inventarios para el reactor de reducción con ilmenita eran usualmente mayores que los obtenidos con otros transportadores. Para la ilmenita los inventarios de sólidos calculados estaban en los intervalos $42-66 \text{ kg/MW}_t$ para H_2 , $105-189 \text{ kg/MW}_t$ para CO y $167-461 \text{ kg/MW}_t$ para CH_4 . Para un transportador sintético muy reactivo basado en Fe los inventarios obtenidos para H_2 y CO eran 12 kg/MW_t y 29 kg/MW_t , respectivamente; mientras que el inventario para CH_4 resultaba 950 kg/MW_t . Sin embargo, con otros transportadores los inventarios calculados para metano eran menores, por ejemplo, eran $10-20 \text{ kg/MW}_t$ para un transportador basado en Ni, 52 kg/MW_t para un transportador basado en Cu o 85 kg/MW_t para un transportador basado en Mn (Abad y col., 2007a; Zafar y col., 2007a,b). Por tanto, usar la ilmenita para la combustión de metano no es adecuado, pero su uso para quemar gas de síntesis podría ser interesante. Conviene destacar que estos valores se obtuvieron sin considerar resistencia entre burbuja y emulsión, pero son útiles para poder comparar entre distintos materiales.

Tabla 12. Inventarios de sólidos mínimos para ilmenita calcinada y activada (kg de sólidos por MW_t de combustible), calculados para $\Delta X = 0.5$.

	Calcinada			Activada		
Reactor de reducción	H ₂	CO	CH ₄	H ₂	CO	CH ₄
\bar{C}_g (%combustible)	14.5	14.5	5.3	14.5	19.2	5.3
T						
900°C	299	955	4481	66	189	461
950°C	197	619	2337	52	139	272
1000°C	135	416	1285	42	105	167
Reactor de oxidación	H ₂	CO	CH ₄	H ₂	CO	CH ₄
900°C	75	64	90	39	33	47
950°C	74	63	89	37	31	44
1000°C	74	63	89	35	30	42

De esta primera aproximación de cálculo, se ve que los inventarios que se necesitan con la ilmenita tienen valores aceptables para los principales productos de la desvolatilización y gasificación de carbón, y que son del mismo orden que otros valores observados para transportadores sintéticos que ya han demostrado ser adecuados para CLC (Zafar y col., 2007a). Por ello parece adecuado usar la ilmenita con carbón porque es inocua para el medio ambiente y considerablemente más barata que un material sintético.

4.3 Cálculo teórico de la eficacia de CLC con combustibles sólidos

El objetivo de esta sección, que constituye el artículo VIII, era optimizar las condiciones de operación para CLC con combustibles sólidos utilizando ilmenita como transportador. Dos de los parámetros clave en el diseño de un sistema CLC son la velocidad circulación de sólidos y el inventario de sólidos y se van a considerar a continuación. Esta sección aborda el diseño de un sistema iG-CLC usando carbón bituminoso alto en volátiles colombiano “El Cerrejón” como combustible.

4.3.1 Caudal de circulación de sólidos

La Figura 46 muestra el caudal de circulación de sólidos calculada en función de la variación de conversión de sólido entre el reactor de reducción y el de oxidación, ΔX , considerando como combustible el carbón “El Cerrejón”. Se estima que un caudal de circulación de sólidos $\dot{m}_{oc} = 16$ kg/s por MW_t es el caudal de circulación máximo viable en una unidad CLC sin costes adicionales según la experiencia comercial en sistemas de lecho fluido circulante (Abad y col., 2007c). Por tanto, la velocidad circulación de sólidos que puede usarse con carbón “El Cerrejón” está entre 2.04 y 16 kg/s por MW_t . El resultado es que ΔX puede estar en el intervalo 0.13-1.

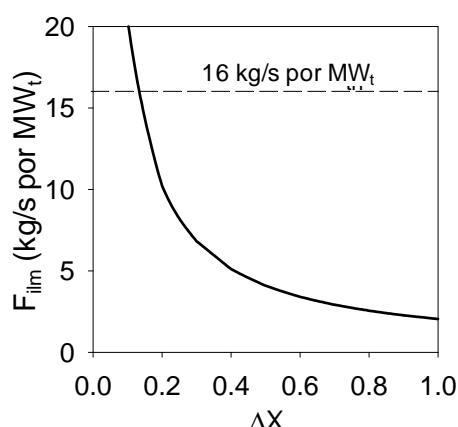


Figura 46. Caudal de circulación de sólidos en función de la variación de conversión de sólido entre el reactor de reducción y oxidación, ΔX . Combustible: carbón “El Cerrejón”.

4.3.2 Inventario de sólidos en el reactor de reducción

En este capítulo se desarrolló un modelo teórico para el reactor de reducción basado en un esquema de reacción simple para los flujos de gases y sólidos, pero describiendo los complejos procesos químicos que ocurren en el reactor de reducción. En el modelo se incorporaron la cinética de gasificación del carbón “El Cerrejón” con H_2O y CO_2 como agentes gasificantes y la cinética de reducción de ilmenita con H_2 , CO y CH_4 . El modelo también incluye la posibilidad de usar un sistema de separación de carbono que recircule las partículas de char sin reaccionar que salen del reactor de reducción. Los resultados simulados se compararon primero con resultados experimentales de experimentos hechos

en la planta ICB-CSIC-s1. Después se hicieron simulaciones para determinar el efecto de las principales variables de operación del reactor de reducción (temperatura, inventario de sólidos, eficacia del sistema de separación de carbono, relación transportador a combustible, o flujo y tipo de agente gasificante) sobre las eficacias de combustión y captura de CO₂. El efecto de las principales variables de operación en el proceso iG-CLC se puede analizar de un modo más sencillo que usando un modelo detallado.

Balances diferenciales de masa en el reactor de reducción

Para realizar el diseño simplificado del reactor de reducción se han considerado simultáneamente las reacciones de desvolatilización de carbón y gasificación del char, como las reacciones del transportador con los productos de la desvolatilización y la gasificación (Ecs. (47)-(49)). En su reacción con ilmenita, se ha considerado que el CH₄ se oxidado inicialmente a H₂ y CO como productos intermedios hacia la oxidación completa.



Las suposiciones utilizadas para desarrollar este modelo simplificado se han basado en los resultados obtenidos experimentalmente en la planta ICB-CSIC-s1 usando carbón “El Cerrejón”. Como ya se ha señalado, se encontró que a la salida del reactor de reducción existía CH₄, CO y H₂ que provenían sobre todo de la materia volátil sin convertir. Sin embargo, no había alquitranes ni otros hidrocarburos distintos de CH₄. Además se observó que los productos de gasificación estaban altamente convertidos a CO₂ y H₂O. Se propuso que la razón principal de la combustión incompleta era un mal contacto entre la materia volátil y el transportador.

Con base en estos resultados, se desarrolló un modelo del sistema con flujo simplificado. Para ello no se consideró la teoría de dos fases burbuja-emulsión para el flujo de gas dentro del reactor. Se consideró que el lecho de transportador en el reactor de reducción estaba dividido en dos zonas separadas: una está en contacto con los volátiles, con CO, H₂ y CH₄

como especies reductoras; y la otra zona reacciona con los productos de gasificación del char, CO y H₂. Se supone que los dos flujos de gas son independientes y están en flujo pistón. Para la resolución de todo el sistema, se consideró que reactor estaba dividido en compartimentos de masa de lecho diferencial. La Figura 47 muestra un esquema del sistema. Los productos de gasificación generados en la fase densa del lecho tienen un buen contacto con el transportador. Los volátiles se liberan en una pluma y tienen peor contacto con el transportador. Para tener esta cuestión en cuenta, se introduce el parámetro $\chi_{OC,v}$ como la fracción del lecho de transportador que está en contacto con los volátiles. Por otro lado, se considera que hay mezcla perfecta de los sólidos, no hay restricciones para las reacciones gas-sólido y que no hay intercambio de gas entre los productos de gasificación en la fase densa y en la pluma de volátiles. Además en el modelo se considera que las únicas especies reductoras en la fase densa son H₂ y CO, mientras que el CH₄ también aparece en el flujo que viene de la pluma de volátiles.

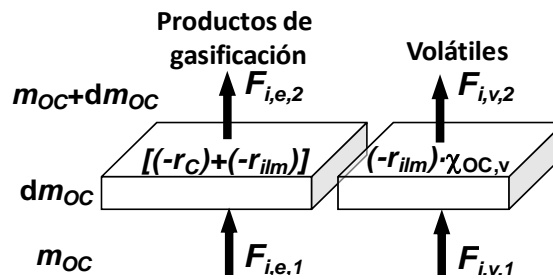


Figura 47. Flujos de los gases implicados en el proceso –productos de gasificación y desvolatilización– para un elemento de masa diferencial del reactor de reducción, dm_{OC} .

Se han considerado en el modelo los cambios del flujo de los gases, en una masa diferencial de reactor. Se analizan por separado la reacción del transportador con la materia volátil y los productos de gasificación de char, para tener en cuenta que se han generado en un sitio distinto y tienen diferente contacto con el transportador. Por tanto, los balances de materia diferenciales para el H₂ y CO generados de la gasificación de char se expresan con las Ec. (50) y (51), respectivamente. Para las especies reductoras de los volátiles liberados, es decir, CH₄, H₂ y CO, los balances de materia son las Ecs. (52-54). Estas ecuaciones muestran la variación de los flujos molares de H₂, CO y CH₄ - F_{H_2} , F_{CO} y F_{CH_4} , respectivamente-, para los productos de gasificación y desvolatilización en un elemento con masa de lecho

diferencial dm_{OC} . No se consideraron el azufre ni el nitrógeno del combustible en este modelo simplificado.

Balances de materia en la fase densa:

$$\frac{\partial F_{H_2}}{\partial m_{OC}} + \left[\frac{1}{2d \cdot M_o} (-r_{ilm,H_2}) (1 - \chi_{OC,v}) - \frac{f_c}{1 - f_c} (-r_c)_{H_2O} \frac{1}{M_c} \right] = 0 \quad (50)$$

$$\frac{\partial F_{CO}}{\partial m_{OC}} + \left[\frac{1}{2d \cdot M_o} (-r_{ilm,CO}) (1 - \chi_{OC,v}) - \frac{f_c}{1 - f_c} (-r_c)_{H_2O} \frac{1}{M_c} - 2 \frac{f_c}{1 - f_c} (-r_c)_{CO_2} \frac{1}{M_c} \right] = 0 \quad (51)$$

Balances de masa en la pluma de volátiles:

$$\frac{\partial F_{CH_4}}{\partial m_{OC}} + \frac{1}{2d \cdot M_o} (-r_{ilm,CH_4}) \cdot \chi_{OC,v} = 0 \quad (52)$$

$$\frac{\partial F_{H_2}}{\partial m_{OC}} + \frac{1}{2d \cdot M_o} (-r_{ilm,H_2}) \cdot \chi_{OC,v} + 2 \frac{\partial F_{CH_4}}{\partial m_{OC}} = 0 \quad (53)$$

$$\frac{\partial F_{CO}}{\partial m_{OC}} + \frac{1}{2d \cdot M_o} (-r_{ilm,CO}) \cdot \chi_{OC,v} + \frac{\partial F_{CH_4}}{\partial m_{OC}} = 0 \quad (54)$$

$(-r_c)_{H_2O}$ y $(-r_c)_{CO_2}$ son las velocidades de gasificación de char con H_2O y CO_2 , respectivamente. f_c es la fracción de carbono de char en el lecho del reactor de reducción. Se supone que el char está distribuido uniformemente en el lecho en mezcla perfecta, por lo que su concentración es constante en el reactor. Se supone que la gasificación ocurre simultánea a la oxidación con ilmenita de la materia volátil liberada y los productos de gasificación. $(-r_{ilm,H_2})$, $(-r_{ilm,CO})$ y $(-r_{ilm,CH_4})$ son las velocidades de reacción de la ilmenita con H_2 , CO y CH_4 , respectivamente.

Para resolver el modelo matemático se supuso que la desvolatilización de carbón ocurre instantáneamente en el nivel de alimentación de carbón. La composición de los volátiles liberados del carbón “El Cerrejón” se obtuvo experimentalmente por desvolatilización de carbón “El Cerrejón” en lecho fluidizado con un lecho de arena y H_2O o CO_2 como agentes fluidizantes, ver la Tabla 13. Para ello además se hicieron experimentos de gasificación de char en arena para restar las cantidades correspondientes de CO , H_2 , CO_2 y H_2O procedentes de ese proceso.

Tabla 13. Masa (g) de las diferentes especies gaseosas generadas de la liberación de la materia volátil de 100 g de carbón “El Cerrejón” tras el reformado de CH₄, para diferentes mezclas H₂O-CO₂ como agente gasificante.

Agente gasificante	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	H ₂
100% H ₂ O	5.7	42.8	7.1	-27.8	5.5
50% H ₂ O + 50% CO ₂	23.1	12.7	8.8	-14.7	3.4
100% CO ₂	46.5	-29.1	9.9	4.8	1.2

Las diferencias encontradas entre las especies desvolatilizadas liberadas al usar distintas composiciones H₂O:CO₂ se deben a que ocurre cierto reformado de CH₄. En algunas composiciones dadas, los valores de H₂O o CO₂ tienen valores negativos, pues parte del H₂O y CO₂ del flujo de agente gasificante desaparecía con el reformado parcial de CH₄.

Asimismo se analizó el efecto del uso de un sistema de separación de carbono para obtener captura de CO₂ elevadas. La existencia de un sistema con una alta eficacia de separación, η_{cs} , asegura un aumento del tiempo de residencia del char en el reactor de reducción. Por tanto, se aumenta la eficacia de captura de CO₂, η_{cc} , debido a que se incrementa la extensión de la gasificación. η_{cs} se define como la fracción de carbono en el char que se separa y recircula de vuelta al reactor de reducción con respecto al carbono en el char que sale del reactor de reducción, junto con el flujo de las partículas de transportador. En la Figura 48 se representa un esquema de los flujos de carbono implicados en el reactor de reducción y en el sistema de separación de carbono.

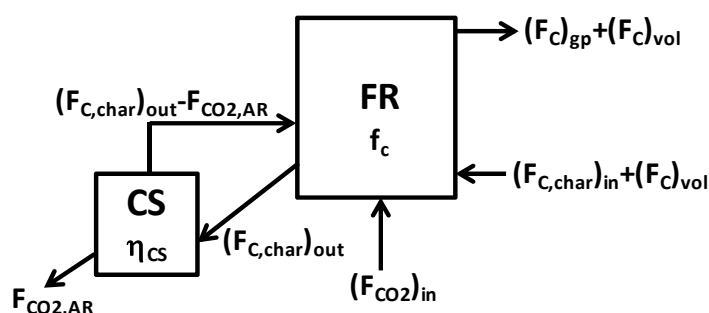


Figura 48.Flujos de carbono en el reactor de reducción y sistema de separación de carbono.

$(F_{C,char})_{in}$ es el flujo de carbono del char en la alimentación de carbón; $(F_{C,char})_{out}$ es el flujo de carbono del char no gasificado que se escapa del reactor de reducción; $(F_{C,gp})$ es el flujo de

carbono contenido en los productos de gasificación de char; y $(F_c)_{vol}$ es el flujo de carbono en los volátiles. $(F_{C, char})_{out}$ depende del caudal de circulación de sólidos, \dot{m}_{oc} . De ahí que la captura de CO₂ dependa del caudal de circulación de sólidos.

La integración simultánea del sistema de ecuaciones diferenciales sobre la masa de inventario total permite conocer los valores de los flujos a la salida del reactor. Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales simultáneas, se usó el método Runge-Kutta-Merson. Para hallar la solución del sistema, se suponen inicialmente valores para la variación de conversión de la ilmenita ΔX y la fracción de carbono en el lecho f_c y se resuelve en dos lazos interconectados. En el lazo interno, con el valor de f_c supuesto se integra el sistema de ecuaciones diferenciales y con estos datos se obtienen los flujos de gases a la salida, así como el flujo de carbono que retorna del sistema de separación de carbono y el que sale del reactor de reducción. Con este último se recalcula f_c , hasta alcanzar la convergencia por aproximaciones sucesivas. Una vez realizada la convergencia del balance de carbono se comprueba la convergencia del balance de oxígeno que daría el valor de variación de conversión ΔX para el flujo de circulación de ilmenita fijado. Con este nuevo valor se repiten los cálculos hasta alcanzar la convergencia simultánea de f_c y ΔX .

El modelo se desarrolló y aplicó a la ilmenita como transportador y al carbón bituminoso colombiano “El Cerrejón” como combustible. Hay más detalles del modelo en el artículo VIII. Se intentaron predecir con el modelo simplificado las conversiones de carbón obtenidas en la planta ICB-CSIC-s1. La aplicación directa del modelo predecía los valores experimentales de conversión de char y captura de CO₂ (ver la Figura 49.a), pero pronosticó combustión completa de los volátiles y los productos de la gasificación. Para ajustar los resultados experimentales, se utilizó la fracción de transportador en contacto con la materia volátil $\chi_{OC,v}$ como parámetro de ajuste, obteniéndose un valor de 0.53% a todas las temperaturas utilizadas (ver la Figura 49.b). $\chi_{OC,v} = 0.53\%$ es un valor bastante bajo, es decir, la materia volátil liberada en la pluma en la planta experimental tenía realmente un contacto muy pobre con el transportador.

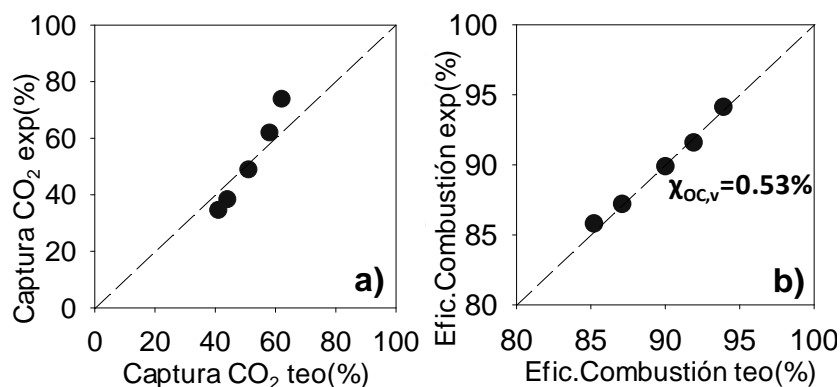


Figura 49. Valores experimentales obtenidos de a) Captura de CO_2 y b) Eficacia de combustión comparados con los valores teóricos simulados con el modelo a diferentes temperaturas (T_{FR} : 880-925°C). Inventario: 3100 kg/MW_t. $\eta_{\text{CS}}=0$.

Como ejemplo de las predicciones del modelo, la Figura 50 representa la evolución de los flujos molares de CH_4 , H_2 , CO , CO_2 y H_2O dentro del reactor de reducción, en función de la fracción másica del lecho, $m_{\text{OC}}/m_{\text{OC,tot}}$. El inventario total de sólidos es de 3100 kg/MW_t, como el usado en los experimentos simulados. La Figura 50.a) muestra los flujos en la fase densa, que son los derivados de la gasificación; la Figura 50.b) representa la evolución de las especies de materia volátil liberadas en la pluma; y la suma total de los flujos de las dos fases se muestra en la Figura 50.c).

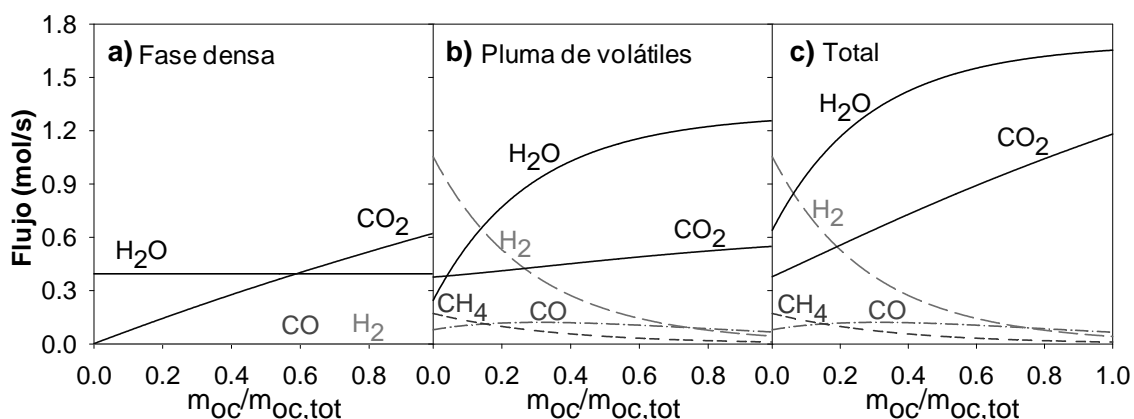


Figura 50. Evolución de los flujos molares de CH_4 , H_2 , CO , CO_2 y H_2O a) en la fase densa del lecho b) en la pluma de volátiles y c) total en el reactor de reducción. Inventario de sólidos: 3100 kg/MW_t. $T_{\text{FR}}=900$ °C. $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=0.7$. $\phi=2$. $\eta_{\text{CS}}=0$. $X_{\text{o,in}}=0$. $\chi_{\text{OC,v}}=0.53\%$.

En la fase densa el transportador oxida completamente todos los productos de gasificación (H_2 y CO) y la fase densa solo está compuesta de CO_2 creciente con la masa de ilmenita en el lecho y de H_2O como agente gasificante. En la pluma el CH_4 y H_2 disminuyen al

aumentar la masa de reactor. El CH_4 procede solo como parte de la materia volátil liberada y se consume gradualmente por su oxidación con el transportador. H_2 y CO vienen de la materia volátil y como intermedios de la oxidación de CH_4 . El H_2 desaparece más cuanto mayor masa de lecho hay y se oxida rápidamente por la ilmenita, mientras que el perfil de CO tiene un máximo a causa de la competencia entre la generación de CO en la conversión del CH_4 y su reacción más lenta con ilmenita.

Tras encontrar que las eficacias de captura y combustión se pueden ajustar a los resultados experimentales con un único valor de $\chi_{\text{OC},v}$, se puede llevar a cabo la simulación y optimización del proceso. Para ello se analizó el efecto de las principales variables de operación del proceso CLC con combustibles sólidos, tomando el inventario de sólidos como variable independiente.

Influencia de la temperatura del reactor de reducción, inventario de sólidos y uso de un sistema de separación de carbono

Posteriormente se simuló el efecto de las variables de operación, considerando una instalación de 1 MW_t de potencia de combustible (ver los análisis carbón en la Tabla 2). Las simulaciones mostraron que η_{CC} , X_{char} y $\eta_{\text{comb FR}}$ aumentan para mayores inventarios de sólidos en el reactor de reducción para todas las temperaturas simuladas (ver Figura 51). Para todas las temperaturas y hasta un inventario de sólidos de 2000 kg/MW_t todas las eficacias crecieron sustancialmente. Para mayores inventarios ese beneficio no era tan notable. Las reacciones de gasificación y combustión están potenciadas con la temperatura, y por tanto X_{char} , η_{CC} y $\eta_{\text{comb FR}}$, aumentaron a temperaturas mayores.

Si el inventario se dobla de 1000 a 2000 kg/MW_t , $\eta_{\text{comb FR}}$ aumenta de 73.1% a 89.0% . En cambio, si el inventario se dobla de nuevo a 4000 kg/MW_t , el aumento es menos sustancial, $\eta_{\text{comb FR}}$ siendo 97.2% . Por tanto, no merece la pena aumentar tanto el inventario de sólidos, que aumentaría fuertemente el tamaño e inversión de una instalación tan grande, así como la pérdida de carga, lo que además supondría un mayor coste de operación. Tomando 950°C como temperatura de referencia y con un inventario de 2000 kg/MW_t , los valores de conversión de char y captura de CO_2 obtenidos fueron $X_{\text{char}}=0.334$ y $\eta_{\text{CC}}=0.525$.

Las primeras simulaciones se hicieron considerando que no había un sistema de separación de carbono. Sin embargo, para conseguir una alta extensión de la gasificación, se propuso colocar uno. La Figura 51 muestra la captura de CO₂, conversión de char y eficacia de combustión simuladas para un amplio intervalo de inventarios si la instalación cuenta con un sistema de separación de carbono de eficacia η_{CS} 0%, 80%, 90% y 100%. Una mayor η_{CS} lleva a una mayor η_{CC} , que es esencial en este proceso. Conviene destacar el importante aumento en la captura de CO₂ y la conversión de char al contar con el sistema de separación. Esto resalta la importancia de emplear un sistema de separación de carbono en iG-CLC.

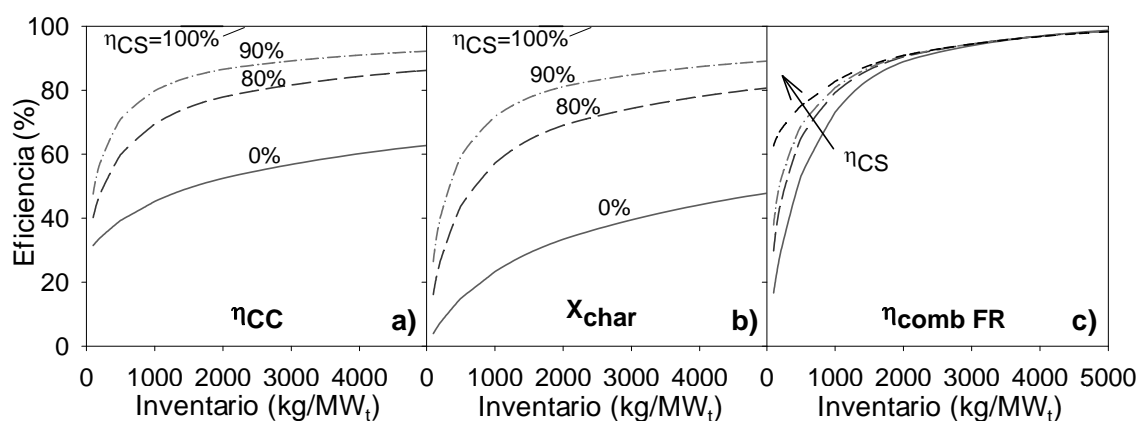


Figura 51. Variación de a) captura de CO₂, b) conversión de char y c) eficacia de combustión con el inventario de sólidos para $\eta_{CS}=0, 80\%, 90\%$ y 100% . $T_{FR}=950^{\circ}\text{C}$. $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=0.7$. $\phi=2$. $\eta_{CS}=0$. $X_{o,in}=0$. $\chi_{OC,v}=0.53\%$.

Considerando una instalación iG-CLC con un sistema de separación de carbono con una eficiencia de separación $\eta_{CS}=90\%$, que se va a tomar como valor ideal de referencia, se evaluó el efecto de la temperatura y el inventario de ilmenita. La Figura 52 representa los valores predichos para la captura de CO₂ y la conversión de char en el proceso, donde se puede ver que para conseguir una eficacia alta, parece necesario y razonable tener un inventario entre 1000 y 2000 kg/MW_t. Para tener altas velocidades de gasificación y oxidación, es necesario trabajar a temperaturas altas. Por ejemplo, con un inventario de 2000 kg/MW_t y $\eta_{CS}=90\%$, se obtuvieron predicciones de η_{CC} de 79.3% a 900°C y 90.7% a 1000°C.

La eficacia de combustión simulada en cuanto a la oxidación de los volátiles y los productos de gasificación $\eta_{\text{comb FR}}$ se muestra en la Figura 52.c), donde se puede ver que la eficacia de combustión del reactor de reducción aumenta con la temperatura debido al aumento en la reacción de oxidación de ilmenita con los productos de gasificación y desvolatilización. Por encima de 900°C, el inventario de sólidos mínimo necesario para obtener $\eta_{\text{comb FR}}$ por encima de 85% es 1000 kg/MW_t. Por ejemplo, con un inventario de sólidos de 2000 kg/MW_t, la $\eta_{\text{comb FR}}$ simulada resultante era 86.0% a 900°C y 94.2% a 1000°C. Para una eficacia óptima del sistema iG-CLC, sería mejor tener un sistema de separación de carbono con una η_{CS} alta y operar a temperaturas por encima de los 950°C que aumentar el inventario de sólidos.

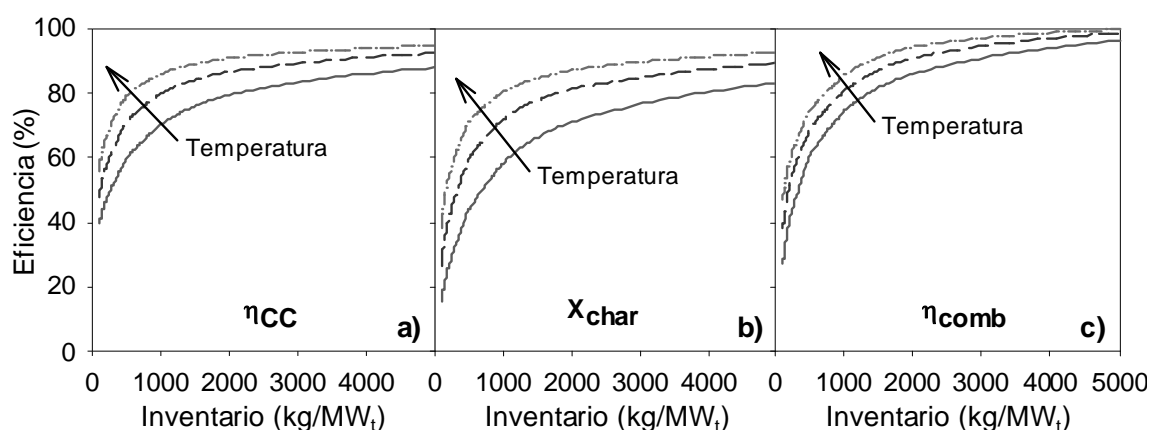


Figura 52. Variación de la a) captura de CO₂ y b) conversión de char con el inventario de sólidos para varias temperaturas en el reactor de reducción. —900°C, ---950°C y1000°C. H₂O/C=0.7. $\phi=2$. $\eta_{\text{CS}}=90\%$. $X_{\text{O},\text{in}}=0$. $\chi_{\text{OC},\text{v}}=0.53\%$.

Sin embargo, los resultados de las simulaciones mostraron que aunque la temperatura de operación era alta, con un inventario de transportador y η_{CS} altos, todavía habría algo de materia volátil sin quemar y se necesitaría una etapa posterior de oxidación con O₂ puro para oxidar completamente los gases inquemados en la corriente de salida del reactor de reducción.

Influencia de otros parámetros de operación

Aunque los principales parámetros que resultaron ser determinantes en el rendimiento del proceso iG-CLC son la temperatura de operación, el inventario de sólidos y la eficacia del

sistema de separación de carbono, otros parámetros de operación también influyen en la eficacia del proceso, aunque en menor grado.

El sistema se evaluó para la variación de la proporción vapor a carbono fijo, H_2O/C , considerando que se usa vapor como agente gasificante. Se encontró que la proporción H_2O/C no tiene influencia sobre la eficacia de combustión e influye poco en la gasificación. Aunque una proporción H_2O/C de 0.4 sería insuficiente para asegurar una alta extensión en la gasificación, sería razonable trabajar con una proporción H_2O/C de 0.7-1, puesto que en las simulaciones no se observaba un beneficio sustancial al trabajar con mayores relaciones H_2O/C .

Se simuló la influencia del tipo de agente gasificante con varias mezclas $H_2O:CO_2$. El tipo de agente gasificante utilizado tiene un efecto menor sobre la eficacia de combustión en el reactor de reducción. Cuando se gasifica con mayor fracción de CO_2 solo se genera CO , mientras que si se gasifica con H_2O , también se produce H_2 . Sin embargo, aunque la ilmenita reacciona más rápido con H_2 que con CO , la reactividad de la ilmenita es lo bastante alta si hay un inventario suficiente y no hay un cambio sustancial en $\eta_{comb FR}$. La captura de CO_2 aumenta para una fracción de vapor mayor en el agente gasificante, siendo esta influencia menos notable cuando las eficacias de separación η_{cs} son mayores. Esto se debe a que para este combustible la velocidad de gasificación con vapor es más rápida que con CO_2 .

La captura de CO_2 disminuye cuando la relación transportador a combustible es mayor. Una relación transportador a combustible, ϕ , alta significa que el caudal de circulación de sólidos es elevado y por tanto que el tiempo medio de residencia de sólidos es bajo, lo cual implica un descenso en la conversión de char. Un tiempo medio de residencia menor conlleva un menor grado de gasificación del char y por tanto menor captura de CO_2 η_{CC} .

También se evaluó el efecto de la reactividad del transportador de oxígeno. Las simulaciones mostraron que la eficacia de combustión en el reactor de reducción $\eta_{comb FR}$ aumenta para una reactividad del transportador mayor, pero que su influencia en X_{char} y η_{CC} es despreciable. Por ello, es importante usar un transportador con alta reactividad para

alcanzar alta $\eta_{\text{comb FR}}$, pero no es el factor clave para conseguir una captura de CO_2 η_{CC} alta en iG-CLC. La mayor limitación para tener una $\eta_{\text{comb FR}}$ alta era el mal contacto de los volátiles con el lecho, y no la reactividad del transportador.

La fracción de transportador en contacto con la materia volátil, $\chi_{\text{OC,v}}$, resultó ser bastante pobre en la instalación. Ahora bien, se pueden aplicar algunas soluciones de diseño para aumentar $\chi_{\text{OC,v}}$. La Figura 53 muestra que hay un gran efecto de $\chi_{\text{OC,v}}$ sobre la eficacia de combustión en el reactor de reducción y $\eta_{\text{comb FR}}$ aumentaría de 80.8% a 99% si se incrementase $\chi_{\text{OC,v}}$ de 0.53% a 3% con un inventario de ilmenita de 1000 kg/MW_t. La conversión de char y la captura de CO_2 no se ven afectados.

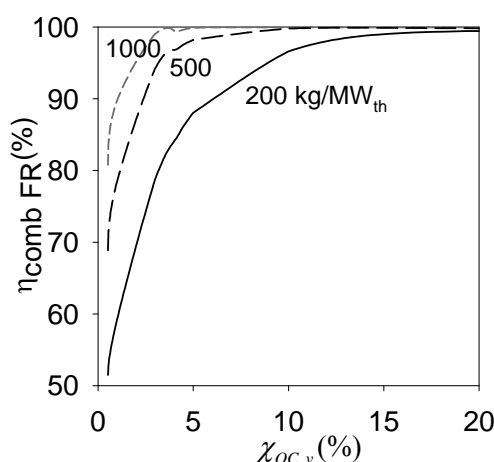


Figura 53. Variación de la eficacia de combustión con $\chi_{\text{OC,v}}$ para: — 200 kg/MW_t, ---- 500 kg/MW_t y -·-·-·- 1000 kg/MW_t. $T_{\text{FR}}=950^\circ\text{C}$. $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=0.7$. $\phi=2$. $\eta_{\text{CS}}=90\%$. $X_{\text{s,in}}=0$.

Otra opción para quemar completamente la materia volátil es incluir una segunda etapa en el reactor de reducción (FR2), cuyo combustible sería la corriente de gas de salida del reactor de reducción (FR1). También es una alternativa a la etapa de oxidación posterior con O_2 . Como el combustible es gaseoso, este segundo reactor no estaría limitado por la etapa de gasificación y la eficacia de contacto sería mucho mayor, pues el combustible se introduciría por la parte inferior del reactor y no estaría liberado en una pluma. Los valores simulados obtenidos para este segundo reactor de reducción FR2 son de 44 kg/MW_t para oxidar completamente el combustible cuando en el primer reactor FR1 el inventario está entre 1000 y 2000 kg/MW_t, ver la Figura 54.

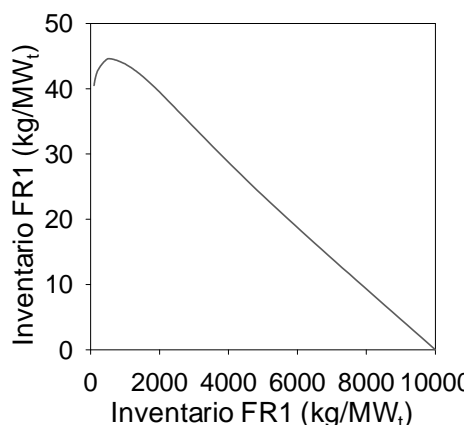


Figura 54. Inventario de ilmenita mínimo en el segundo reactor de reducción para oxidar completamente el combustible para distintos inventarios en el primer reactor de reducción. $T_{FR}=950^{\circ}\text{C}$. (Para el primer reactor: $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=0.7$. $\phi=2$. $\eta_{CS}=90\%$. $X_{s,in}=0$. $\chi_{OC,v}=0.53\%$).

Esta segunda etapa podría realizarse utilizando un reactor de dos etapas si el reactor de reducción opera en régimen burbujeante. Sin embargo, en reactor de lecho fluidizado circulante sería necesario instalar un segundo reactor o también sería factible mejorar el contacto sólido-gas por medio de “internals” en la región diluida.

Las simulaciones hechas con el modelo simplificado desarrollado para el proceso iG-CLC mostraron que un sistema CLC para combustibles sólidos optimizado que emplea ilmenita como transportador de oxígeno debería tener un sistema de separación de carbono con una eficacia alta por encima de 90%, trabajar a temperaturas altas del reactor de reducción - preferiblemente por encima de 950°C - y necesitaría 1000-2000 kg/MW_t de inventario de ilmenita. Estos parámetros llevarían a capturas de CO₂ altas por encima de 90%. La eficacia de contacto de la materia volátil con el transportador debería incrementarse con algunas soluciones de diseño. La adición de un segundo reactor de reducción, con un bajo inventario, se propone como opción para quemar completamente la materia volátil y así evitar una etapa posterior de oxidación con O₂ puro.

5 Conclusiones

En las investigaciones llevadas a cabo para la elaboración de esta tesis se estudiaron la viabilidad y eficacia de la tecnología de combustión con captura de CO₂ Chemical-Looping Combustion, CLC, con combustibles sólidos. Se utilizó el mineral natural ilmenita como transportador de oxígeno por sus propiedades, bajo coste y porque no es tóxico. Se evaluaron las condiciones y parámetros clave para conseguir una tecnología eficiente de combustión con captura de CO₂ a bajo coste y que sea competitiva. Para ello se realizaron experimentos en una termobalanza gravimétrica (TGA), un reactor discontinuo del lecho fluidizado para combustibles gaseosos y otro para combustibles sólidos y una planta de CLC en continuo, la ICB-CSIC-s1. Todas estas instalaciones están en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) en Zaragoza (España). También se realizaron experimentos en una unidad CLC de 10 kW_t para combustibles sólidos en la Universidad Tecnológica de Chalmers en Gotemburgo (Suecia).

Se analizó el comportamiento e idoneidad de la ilmenita como transportador de oxígeno en CLC usando combustibles sólidos con gasificación in-situ en el sistema (iG-CLC). La ilmenita sufre un proceso de activación, puesto que aumenta su reactividad con el número de ciclos redox. Tras varios ciclos las velocidades de reducción y oxidación alcanzan un valor máximo que se mantiene tras muchas horas de operación. Cuanto mayor es la variación de conversión alcanzada en los ciclos redox, más rápida es la activación. Una calcinación previa de la ilmenita acelera el proceso de la activación. Tras la activación la reactividad para el H₂ y CO aumenta 5 veces, y para CH₄ este incremento es de 15 veces. La reacción con H₂ es más rápida que con CO y CH₄. La ilmenita activada tiene alta reactividad para las reacciones de reducción y oxidación, ya que para conseguir una conversión completa son necesarios tiempos menores de 120 segundos a 950°C usando 15% H₂, CO o CH₄, y 30 seg empleando 21% O₂ en TGA.

Se observaron cambios estructurales en las partículas de ilmenita tras la activación. El más notable es el aumento en la porosidad de las partículas. Inicialmente las partículas calcinadas tenían una porosidad de 1.2%, que aumentaba hasta 38% tras 100 ciclos en lecho fluidizado con una conversión del 65%. Se observó la aparición de grietas y una corteza externa en la partícula enriquecida en Fe. Estos cambios pueden explicar el aumento en la reactividad de

la ilmenita con los ciclos redox. Durante los ciclos redox, la capacidad de transporte de la ilmenita disminuye debido a la segregación física del Fe del Ti en la ilmenita oxidada y la aparición de una corteza rica en Fe_2O_3 libre. Cuanto mayor es la variación en la conversión en los ciclos redox, más rápida es la segregación y el descenso en la capacidad de transporte de oxígeno. La capacidad de transporte inicial es del 4.0% y disminuyó hasta 2.1% tras 100 ciclos redox en lecho fluidizado con conversiones del 65%. Sin embargo, durante operación en continuo, con un 30% de conversión, la capacidad de transporte solo disminuyó hasta 3.9%, tras casi 100 horas de operación.

Comparada con otros transportadores de oxígeno y en particular con los basados en hierro, la ilmenita tiene una capacidad de transporte y una reactividad suficientemente elevadas para transferir el oxígeno requerido del aire al combustible en un sistema CLC. En cuanto a sus propiedades fluidodinámicas, se encontraron valores bajos de atrición y no se observó defluidización en condiciones típicas de CLC.

La combustión CLC en continuo se realizó en la planta ICB-CSIC-s1 con distintos carbones durante 98 horas y 122 horas de fluidización del sistema. Se evaluó el efecto de utilizar combustibles sólidos de diferente rango desde lignito hasta antracita con diferentes condiciones de operación sobre la captura de CO_2 y la eficacia de combustión.

Los experimentos en continuo realizados con char confirmaron que la gasificación es la etapa limitante del proceso, ya que los productos de gasificación se oxidaban completamente a partir de 890°C . Por tanto, los gases sin convertir encontrados a la salida del reactor de reducción al usar carbón proceden de la combustión incompleta de volátiles.

La eficacia de combustión del reactor de reducción aumenta con la temperatura, con el inventario de sólidos y con combustibles con menos volátiles y aquellos que tienen velocidades de gasificación mayores. La eficacia de combustión no está limitada por la velocidad de reacción de la ilmenita, sino principalmente por la baja conversión de los volátiles. Además, la eficacia de combustión de los volátiles parece depender de la composición de los volátiles de cada combustible. Así, la eficacia de combustión media de los volátiles fue alrededor de 52% para lignito, 61% para carbón colombiano bituminoso

alto en volátiles, 58% para carbón bituminoso sudafricano medio en volátiles y 42% para antracita. Las eficacias de combustión fueron superiores al 75% a 910°C con un inventario medio de 1200 kg/MW_t de ilmenita para todos los combustibles probados, y para el bituminoso colombiano a 950°C la eficacia de combustión fue 95% con 3100 kg/MW_t de inventario.

La eficacia de captura de CO₂ aumenta al incrementar la velocidad de gasificación de char. Se encontró un aumento relevante en la velocidad de gasificación cuando se usaba ilmenita comparado con un material inerte, porque la ilmenita reacciona con H₂ y CO que son inhibidores de la gasificación. La temperatura es uno de los parámetros más influyentes. A mayores temperaturas del reactor de reducción, la reacción de gasificación es más rápida para todos los combustibles sólidos. La captura de CO₂ es mayor para combustibles con mayores velocidades de gasificación y con mayor contenido en volátiles. Se pueden obtener capturas de CO₂ elevadas, pero es esencial tener un sistema de separación de carbono eficiente que reintroduzca partículas de char sin reaccionar al reactor de reducción, especialmente para combustibles con velocidades de gasificación bajas como las antracitas. Incluso sin sistema de separación de carbono se obtuvieron capturas de CO₂ del 93% a 920°C con lignito, que tiene una reactividad de gasificación elevada. La utilización de menores velocidades de recirculación y por tanto menores relaciones transportador de oxígeno a combustible llevaron a mayores capturas de CO₂. Esto se debía a que el aumento en el tiempo medio de residencia del char llevaba a una mayor conversión del mismo.

Se emplearon varias mezclas CO₂:H₂O como agentes gasificantes. Dependiendo del tipo de combustible, parte del vapor se puede reemplazar con CO₂ recirculado de la corriente de salida del reactor de reducción como agente gasificante, consiguiendo una eficacia similar en el proceso y por tanto ahorrando energía derivada de la generación de vapor. En el caso del lignito no hay cambio en la eficacia del proceso cuando se gasifica con CO₂ y para los carbones bituminosos sería admisible usar algo de CO₂. En cambio para antracita la lenta gasificación con CO₂ lleva a un descenso en la eficacia de captura, no permitiendo su uso.

En los experimentos realizados en una planta CLC de 10 kW_t usando coque de petróleo como combustible se encontraron ciertas mejoras en el rendimiento del proceso tras añadir

caliza a un lecho de ilmenita. Este aumento podría explicarse por un efecto catalítico de la caliza sobre el equilibrio Water-Gas Shift hacia la obtención de H_2 , que reacciona más rápido con ilmenita.

Con base en los resultados experimentales obtenidos, se desarrolló un modelo teórico simplificado para el reactor de reducción, basado en balances de masa diferenciales con reacción química. El modelo incluye las cinéticas de la gasificación del char y la reacción del transportador con los productos de desvolatilización y gasificación.

Se determinaron mediante termogravimetría, tanto para la ilmenita calcinada como para la ilmenita activada, las reactividades de las reacciones de reducción con H_2 , CO o CH_4 , como principales gases de la desvolatilización y gasificación, y la reacción de oxidación con O_2 . Para determinar los parámetros cinéticos, se usó el modelo de grano con reacción uniforme en la partícula y la reacción en el grano siguiendo un modelo de núcleo decreciente con control por la reacción química.

Los resultados del modelo se compararon y validaron con los resultados experimentales obtenidos usando ilmenita como transportador y carbón bituminoso colombiano como combustible en la planta ICB-CSIC-s1. La limitación encontrada para conseguir combustión completa se asignó al mal contacto de los volátiles con el transportador. Los resultados experimentales se ajustaron utilizando como parámetro la fracción de lecho en el reactor de reducción en contacto con los volátiles, siendo el valor que ajustaba de 0.53% para todo el intervalo de temperaturas utilizado. Después se analizaron y optimizaron las condiciones de operación más relevantes.

La captura de CO_2 se relacionó directamente con la conversión de gasificación de char, que aumenta al subir la temperatura o el tiempo de residencia del char en el reactor, lo cual está en concordancia con los resultados experimentales. Se encontró que es muy beneficioso subir el inventario de sólidos a 1000-2000 kg/ MW_t , pero un mayor incremento no conlleva una mejora relevante. Para aumentar más la captura de CO_2 , se analizó el uso de un sistema de separación de carbono, cuya eficacia de separación demostró ser un parámetro clave para alcanzar altas conversiones de char. Con 1000 kg/ MW_t de inventario a 900°C, la captura de

CO₂ simulada subió de 45.2% con una eficacia de separación del char de 0% a 79.8% con 90% eficacia de separación.

Una relación transportador de oxígeno-combustible alta implica una recirculación alta y un tiempo de residencia bajo, lo que conlleva un descenso en la eficacia de captura. La influencia negativa de la etapa de gasificación lenta es menos relevante cuanto mayor es la eficacia del sistema de separación de carbono.

Es importante utilizar un transportador de oxígeno muy reactivo para alcanzar altas eficacias de combustión en el reactor de combustión, pero no es factor clave para que el proceso tenga eficacia alta. Menor influencia tienen la relación agente gasificante-carbono fijo o el tipo de agente gasificante (para diferentes mezclas H₂O:CO₂).

El análisis de los resultados obtenidos en los experimentos efectuados desde pequeña escala a escala de planta piloto, así como la simulación con un amplio intervalo de condiciones concluyó que un sistema optimizado CLC para combustibles sólidos con ilmenita como transportador de oxígeno debería tener un sistema de separación de carbón con eficacias mayores del 90%, trabajar a temperaturas del reactor de reducción altas, preferiblemente mayores de 950°C, y se necesitarían 1000-2000 kg/MW_t de inventario de transportador de oxígeno. La eficacia de contacto de la materia volátil con el transportador debería aumentarse, siendo posibles varias soluciones de diseño, como sería la opción de usar un segundo reactor de reducción para conseguir combustión completa. Con estas medidas, se puede conseguir combustión completa y capturas de CO₂ mayores del 90% con un amplio rango de combustibles.

6 Acrónimos, notaciones y símbolos

AR reactor de oxidación (Air Reactor)	F_{LOVEL} flujo de vapor en la sección de baja velocidad en el reactor de reducción (mol/s)
AV alto en volátiles	FR reactor de reducción (Fuel Reactor)
C_{max} fracción máxima de CO_2 o H_2O si hay combustión completa (%)	FR1 primer reactor de reducción
\bar{C}_g concentración media de gas combustible en el reactor (%)	FR2 segundo reactor de reducción
CLC Chemical-Looping Combustion	$\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ proporción de vapor a carbono fijo (mol/mol)
d.i. diámetro interno (m)	iG-CLC in-situ Gasificación Chemical-Looping Combustion
E_a energía de activación (kJ/mol)	<i>in</i> entrada
<i>exp</i> experimental	k valor constante de la velocidad de gasificación de char (s^{-1})
f_c concentración de carbono de char en el reactor de reducción (kg/kg)	k_s constante cinética de la reacción química ($\text{mol}^{1-n} \text{m}^{3n-2} \text{s}^{-1}$)
$F_{\text{C, char eff}}$ flujo del carbono en el char efectivo introducido (mol/s)	k_1 y k_2 constantes cinéticas del modelo de gasificación de char ($\text{s}^{-1}\text{bar}^{-1}$)
$(F_c)_{\text{gp}}$ flujo de carbono contenido en los productos de gasificación de char (mol/s)	k_3 constante cinética del modelo de gasificación de char (s^{-1})
$F_{\text{C, vol}}$ flujo de carbono procedente de la materia volátil (mol/s)	m masa de transportador instantánea (kg)
$F_{\text{CO}_2, \text{AR}}$ CO_2 flujo en la salida del reactor de oxidación (mol/s)	Me_xO_y transportador de oxígeno oxidado
$F_{\text{CO}_2, \text{FR}}$, $F_{\text{H}_2\text{O}, \text{FR}}$, $F_{\text{H}_2, \text{FR}}$, $F_{\text{CH}_4, \text{FR}}$, $F_{\text{CO}, \text{FR}}$ flujos de CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4 , y CO en el reactor de reducción, respectivamente (mol/s)	$\text{Me}_x\text{O}_{y-1}$ transportador de oxígeno reducido
F_{Cs} flujo en el separador de carbono (mol/s)	$m_{\text{char}, \text{FR}}$ masa de char en el reactor de reducción (kg)
$f_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ y $f_{\text{Fe}_2\text{TiO}_5}$ fracciones de masa de Fe_2O_3 y Fe_2TiO_5 en ilmenita (%m.)	$m_{\text{ilm}, \text{FR}}$ ilmenita masa en el reactor de reducción (kg)
F_{FRLS} flujo en la zona de recirculación del reactor de reducción (mol/s)	M_c peso atómico de carbono (kg/mol)
F_{HILS} flujo en el reactor de cierre superior (mol/s)	M_o peso atómico de oxígeno (kg/mol)
F_{HIVEL} flujo en la sección de alta velocidad en el reactor de reducción (mol/s)	m_o masa del transportador completamente oxidado (kg)
F_{ilm} caudal de circulación de sólidos (kg/s)	m_r masa del transportador completamente reducido (kg)
F_{in} y F_{out} flujos molares de los flujos de gas de entrada y salida, respectivamente (mol/s)	\dot{m}_{oc} circulación de sólidos (kg/s por MW_t)
F_{LOLS} flujo en el reactor de cierre inferior (mol/s)	MV medio en volátiles
	n orden de reacción
	$N_{o, \text{ilm}}$ moles de oxígeno en la ilmenita activos para el proceso CLC (mol O)

$N_{C,char}$ moles de carbono alimentado en el reactor (mol C)	T_{FR} temperatura en el reactor de reducción (°C)
OC transportador de oxígeno (Oxygen-Carrier)	TGA termobalanza gravimétrica
$O_{2\ dem\ carbón,eff}$ demanda de oxígeno del carbón efectivo alimentado (mol O_2/s)	$t_{m,char}$ tiempo de residencia de char medio (s)
$O_{carbón,eff}$ flujo de oxígeno contenido en el carbón efectivo introducido (mol O/s)	$t_{r,0}$ tiempo inicial cuando empieza la reacción considerada (s)
out salida	WGS Water-Gas Shift
PCI poder calorífico inferior (kJ/kg)	X_{char} conversión de char
P_{in} y P_{out} presiones parciales de gas a la entrada y salida del reactor, respectivamente	X_{chr} valor de conversión para la que colapsa la porosidad en la oxidación de la ilmenita
P_m presión parcial media del combustible gaseoso en el reactor	X_o y X_r conversión en la reacción de reducción y oxidación, respectivamente
p_{prod} presión parcial de los gases producto	y_i fracción molar del gas i
p_{react} presión parcial de los gases reactantes	ΔX variación de la conversión del transportador de oxígeno
P_{ref} presión parcial de referencia	ε_g coeficiente de expansión del gas mezcla
P_{TGA} presión parcial de gas combustible usado en los experimentos en TGA	Ω_{OD} demanda de oxígeno
rc velocidad de gasificación de char (s^{-1})	ϕ relación transportador a combustible (mol/mol)
rc_{inst} velocidad de gasificación de char instantánea (s^{-1})	$\chi_{OC,v}$ fracción de la masa de transportador que está en contacto con los volátiles
r_g radio de grano (m)	γ_O rendimiento a oxígeno
$(-r_{ilm,i})$ velocidad de reacción de ilmenita con el gas i (s^{-1})	η_c eficacia de combustión
$(-r_o)$ velocidad de transferencia de oxígeno por la ilmenita (kg O_2/s kg transportador)	η_{CC} eficacia de captura de CO_2
R_{o,Fe_2O_3} capacidad de transporte de oxígeno de Fe_2O_3 al reducirse a Fe_3O_4 (kg/kg)	$\eta_{comb\ FR}$ eficacia de combustión en el reactor de reducción
R_{o,Fe_2TiO_5} capacidad de transporte de oxígeno de Fe_2TiO_5 al reducirse a $FeTiO_3$ (kg/kg)	η_{CS} eficacia del sistema de separación de carbono
$R_{O,ilm}$ capacidad de transporte de oxígeno de la ilmenita (kg/kg)	ρ_m densidad molar (mol/ m^3)
R_{oc} capacidad de transporte de un transportador de oxígeno (kg/kg)	ω conversión en base másica (kg/kg)
t tiempo (s)	ω_{red} y ω_{ox} conversión de reducción y oxidación en base másica alcanzada en el periodo previo, correspondientemente
T temperatura (°C)	

7 Bibliografía

- Abad y col., 2006. Abad A, Mattisson T, Lyngfelt A, Rydén M. Chemical-Looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier. *Fuel* 2006;85:1174-85.
- Abad y col., 2007a. Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Adánez J. Reduction kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-based oxygen carriers using syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) for chemical-looping combustion. *Energy Fuels* 2007;21:1843-53.
- Abad y col., 2007b. Abad A, Mattisson T, Lyngfelt A, Johansson M. The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor. *Fuel* 2007;86:1021-35.
- Abad y col., 2007c. Abad A, Adánez J, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Celaya J.. Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-and Ni-based oxygen-carriers in chemical-looping combustion. *Chem Eng Sci* 2007;62(1-2):533-549.
- Adánez y col., 1985. Adánez J, Miranda JL, Gavián JM. Kinetics of a lignite-char gasification by CO_2 . *Fuel* 1985;64(6):801-804.
- Adánez y col., 2005. Adánez J, Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P. H_2S retention with Ca-based sorbents in a pressurized fixed-bed reactor: Application to moving-bed design. *Fuel* 2005;84(5):533-542.
- Adánez y col., 2006. Adánez J, Gayán P, Celaya J, de Diego LF, García-Labiano F, Abad A. Chemical looping combustion in a 10 kW prototype using a $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier: effect of operating conditions on methane combustion. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:6075-80.
- Adánez y col., 2011. Adánez J, Abad A, Garcia-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. *Prog Energy Comb Sci*. doi:10.1016/j.pecs.2011.09.001.
- Archer, 2005. Archer D. Fate of fossil fuel CO_2 in geologic time. *J Geophys Res* 2005;110, C09S05, doi:10.1029/2004JC002625.
- Barin, 1989. Barin, I. Thermochemical Data of Pure Substances. 1989. VCH, Weinheim, Germany.
- Berguerand and Lyngfelt, 2008a. Berguerand N, Lyngfelt A. The use of petroleum coke as fuel in a 10 kWth chemical-looping combustor. *Int J Greenhouse Gas Control* 2008;2:169-179.

- Berguerand and Lyngfelt, 2008b. Berguerand N, Lyngfelt A. Design and operation of a 10 kWth chemical-looping combustor for solid fuels – Testing with South African coal. *Fuel* 2008;87:2713-2726.
- Berguerand and Lyngfelt, 2009a. Berguerand N, Lyngfelt A. Chemical-Looping combustion of petroleum coke using ilmenite in a 10 kWth unit-high-temperature operation. *Energy Fuels* 2009;23(10):5257-68.
- Berguerand and Lyngfelt, 2009b. Berguerand N, Lyngfelt A. Operation in a 10 kWth chemical-looping combustor for solid fuel—Testing with a Mexican petroleum coke. GHGT-9. *Energy Procedia* 2009;1(1):407-414.
- Bidwe y col., 2011. Bidwe AR, Mayer F, Hawthorne C, Charitos A, Schuster A, Scheffknecht G. Use of ilmenite as an oxygen-carrier in Chemical-Looping Combustion – Batch and continuous dual fluidized bed investigation. *Energy Procedia* 2011;4:433-440.
- Cao and Pan, 2006. Cao Y, Pan W-P. Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 1. Process analysis. *Energy Fuels* 2006;20:1836-44.
- Cao y col., 2006. Cao Y, Casenas B, Pan W-P. Investigation of Chemical-Looping Combustion by Solid Fuels. 2. Redox Reaction Kinetics and Product Characterization with Coal, Biomass, and Solid Waste as Solid Fuels and CuO as an Oxygen-carrier. *Energy Fuels* 2006;20:1845-54.
- Carapellucci and Milazzo, 2003. Carapellucci R, Milazzo A. Membrane systems for CO₂ capture and their integration with gas turbine units. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part A: Journal of Power and Energy* 2003;217:505-517.
- Cho y col., 2006. Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Defluidization Conditions for a Fluidized Bed of Iron Oxide-, Nickel Oxide-, and Manganese Oxide-Containing Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:968-977.
- Chuang y col., 2008. Chuang SY, Dennis JS, Hayhurst AN, Scott SA. Development and performance of Cu-based oxygen-carriers for chemical-looping combustion. *Combust Flame* 2008;154:109-121.

- Dennis y col., 2006. Dennis JS, Scott SA, Hayhurst AN. In situ gasification of coal using steam with chemical looping: a technique for isolating CO₂ from burning a solid fuel. *Journal of the Energy Institute* 2006;79(3):187-190.
- Dueso y col., 2009. Dueso C, García-Labiano F, Adánez J, de Diego LF, Gayán P, Abad A. Syngas combustion in a chemical-looping combustion system using an impregnated Ni based oxygen carrier. *Fuel* 2009;88:2357-64.
- Forero y col., 2009. Forero CR, Gayán P, de Diego LF, Abad A, García-Labiano F, Adánez J. Syngas combustion in a 500 Wth chemical-looping combustion system using an impregnated Cu-based oxygen carrier. *Fuel Proc Technol* 2009;90:1471-9.
- Ghoniem, 2011. Ghoniem AF. Needs, resources and climate change: Clean and efficient conversion technologies. *Progress in Energy and Combustion Science* 2011;37(1):15-51.
- Gu y col., 2011. Gu H, Shen L, Xiao J, Zhang S, Song T. Chemical Looping Combustion of Biomass/Coal with Natural Iron Ore as Oxygen Carrier in a Continuous Reactor. *Energy Fuels* 2011;25(1):446–455.
- Hossain and de Lasa, 2008. Hossain MM, de Lasa HI. Chemical-Looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations—a review. *Chem Eng Sci* 2008;63:4433-51.
- IEA, 2006. International Energy Agency (IEA). *Energy technology perspectives: Scenarios and strategies to 2050*. Paris, France: OECD/IEA; 2006.
- IEA, 2007. International Energy Agency (IEA). *World energy outlook 2007*. IEA Publications; 2007.
- IEA, 2010. International Energy Agency (IEA). *Energy Technology Perspectives 2010*, OECD/IEA, Paris.
- IPCC, 2001. *Climate Change 2001. The third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*. Cambridge, UK: Cambridge University Press; 2001.
- IPCC, 2002. *Climate change and biodiversity*. IPCC technical paper V. IPCC; 2002.
- IPCC, 2005. *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*, Cambridge, UK: Cambridge University Press; 2005.
- IPCC, 2007. IPCC. *Climate Change 2007: Synthesis Report*.
- Jin and Ishida, 2004. Jin H, Ishida M. A new type of coal gas fuelled chemical-looping combustion. *Fuel* 2004;83:2411-7.

- Johansson y col., 2004. Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. Investigation of Fe_2O_3 with MgAl_2O_4 for Chemical-Looping Combustion. *Ind Eng Chem Res* 2004;43(22):6978-87.
- Johansson y col., 2006a. Johansson E, Mattisson T, Lyngfelt A, Thunman H. Combustion of Syngas and Natural Gas in a 300 W Chemical-Looping Combustor. *Chem Eng Res Des* 2006;84:819-27.
- Johansson y col., 2006b. Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. Comparison of oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Thermal Sci* 2006;10:93-107.
- Johnson, 1981. Johnson J L. Fundamentals of Coal Gasification. In *Chemistry of coal utilization*. 2nd supplementary volume. Chapter 23. Ed. M.A. Elliott. Wiley-Interscience Publication, New York, 1981.
- Kerr, 2005. Kerr HR. Capture and separation technology gaps and priority research needs. In: Thomas DC, Benson SM, editors. *Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations– Results from the CO₂ capture project*, Oxford, UK: Elsevier; 2005, vol. 1, Chapter 38.
- Kolbitsch y col., 2009. Kolbitsch P, Bolhàr-Nordenkamp J, Pröll T, Hofbauer H. Comparison of two Ni based oxygen carriers for chemical looping combustion of natural gas in 140 kW continuous looping operation. *Ind Eng Chem Res* 2009;48:5542-7.
- Leion y col., 2007. Leion H, Mattisson T, Lyngfelt A. The use of petroleum coke as fuel in chemical-looping combustion. *Fuel* 2007;86:1947-58.
- Leion y col., 2008a. Leion H, Mattisson T, Lyngfelt A. Solid fuels in chemical-looping combustion. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 2008;2:180-93.
- Leion y col., 2008b. Leion H, Lyngfelt A, Johansson M, Jerndal E, Mattisson T. The use of ilmenite as an oxygen-carrier in chemical-looping combustion. *Chem Eng Res Des* 2008;86:1017-26.
- Leion y col., 2009a. Leion H, Mattisson T, Lyngfelt A. Use of ores and industrial products as oxygen-carriers in chemical-looping combustion. *Energy Fuels* 2009;23:2307-15.
- Leion y col., 2009b. Leion H, Jerndal E, Steenari B-M, Hermansson S, Israelsson M, Jansson E, Johansson M, Thunberg R, Vadenbo A, Mattisson T, Lyngfelt A. Solid fuels

- in chemical-looping combustion using oxide scale and unprocessed iron ore as oxygen carriers. *Fuel* 2009;88:1945-54.
- Leion y col., 2009c. Leion H, Mattisson T, Lyngfelt A. Effects of steam and CO₂ in the fluidizing gas when using bituminous coal in chemical-looping combustion. *Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, Xian (China), 2009, 608-11.
- Leion y col., 2009d. Leion H, Lyngfelt A, Mattisson T. Solid fuels in chemical-looping combustion using a NiO-based oxygen-carrier. *Chem Eng Res Des* 2009;87:1543-50.
- Levenspiel, 1997. Levenspiel O. *Chemical Reaction Engineering*. 1997. 3rd ed. John Wiley & Sons. Inc. Hoboken, NJ.
- Linderholm y col., 2008. Linderholm C, Abad A, Mattisson T, Lyngfelt A. 160 h of chemical-looping combustion in a 10 kW reactor system with a NiO-based oxygen-carrier. *Int J Greenhouse Gas Control* 2008;2:520-30.
- Linderholm y col., 2009. Linderholm C, Mattisson T, Lyngfelt A. Long-term integrity testing of spray dried particles in a 10 kW chemical-looping combustor using natural gas as fuel. *Fuel* 2009;88:2083-96.
- Linderholm y col., 2011. Linderholm C, Cuadrat A, Lyngfelt A. Chemical-Looping combustion of solid fuels in a 10 kWth pilot – batch tests with five fuels. *Energy Procedia* 2011;4:385-92.
- Lyngfelt y col., 2001. Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation, application of chemical-looping combustion. *Chem Eng Sci* 2001;56:3101-13.
- Lyngfelt and Thunman, 2005. Lyngfelt A, Thunman H. Construction and 100 h of operational experience of a 10 kW chemical-looping combustor. In: Thomas DC, Benson SM, editors. *Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations–Results from the CO₂ capture project*, Oxford, UK: Elsevier; 2005, vol. 1, Chapter 36.
- Lyngfelt y col., 2008. Lyngfelt A, Johansson M, Mattisson T. Chemical-Looping Combustion – Status of Development. *Proceedings of the 9th International Conference on Circulating Fluidized Beds (CFB-9)*, Hamburg, Germany, 2008.

- Mattisson y col., 2007. Mattisson T, García-Labiano F, Kronberger B, Lyngfelt A, Adánez J, Hofbauer H. Chemical-Looping combustion using syngas as fuel. *Int J Greenhouse Gas Control* 2007;1:158-69.
- Mattisson y col., 2009. Mattisson T, Lyngfelt A, Leion H. Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels. *Int J Greenhouse Gas Control* 2009;3(1):11-19.
- NOAA-ESRL, 2010. National Oceanic and Atmospheric Administration in the US. Average concentration of CO₂ in the atmosphere (Mauna Loa Observatory) for 2010 was posted September 8, 2011
- Petrakopoulou y col., 2011. Petrakopoulou F, Boyano A, Cabrera M, Tsatsaronis G. Exergoeconomic and exergoenvironmental analyses of a combined cycle power unit with chemical looping technology. *Int J of Greenhouse Gas Control* 2011;5(3):475-482.
- Pröll y col., 2009. Pröll T, Mayer K, Bolhàr-Nordenkamp J, Kolbitsch P, Mattisson T, Lyngfelt A, Hofbauer H. Natural minerals as oxygen-carriers for chemical-looping combustion in a dual circulating fluidized bed system. *Energy Procedia* 2009;1:27-34.
- Rao and Prototypeaud, 1975. Rao DB and Prototypeaud M. Kinetics of the oxidation of ilmenite. *Oxidation of Metals* 1975;9(1):99-116.
- Ryu y col., 2005. Ryu HJ, Jin G-T, Yi C-K. Demonstration of inherent CO₂ separation and no NO_x emission in a 50 kW chemical-looping combustor: Continuous reduction and oxidation experiment. *Proc 7th Int Conf Greenhouse Gas Control Technology (GHGT-7)*. Vancouver, Canada, 2004.
- Scott y col., 2006. Scott SA, Dennis JS, Hayhurst AN, Brown T. In situ gasification of a solid fuel and CO₂ separation using chemical looping. *AIChE J* 2006;52:3325-8.
- Shen y col., 2009a. Shen L, Wu J, Xiao J, Song Q, Xiao R. Chemical-Looping Combustion of Biomass in a 10 kWth Reactor with Iron Oxide as an Oxygen-carrier. *Energy Fuels* 2009;23:2498-2505.
- Shen y col., 2009b. Shen L, Wu J, Xiao J. Experiments on chemical looping combustion of coal with a NiO based oxygen carrier. *Combust Flame* 2009;156:721-8.
- Shen y col., 2009c. Shen L, Wu J, Gao Z, Xiao J. Reactivity deterioration of NiO/Al₂O₃ oxygen carrier for chemical looping combustion of coal in a 10 kWth reactor. *Combust Flame* 2009;156:1377-85.

- Shen y col., 2010. Shen L, Wu J, Gao Z, Xiao J. Characterization of chemical looping combustion of coal in a 1 kWth reactor with a nickel-based oxygen carrier. *Combust Flame* 2010;157:934-42.
- Simell y col., 2000. Simell P, Stahlberg P, Kurkela E, Albrecht J, Deutsch S and Sjöström K. Provisional protocol for the sampling and analysis of tar and particulates in the gas from large-scale biomass gasifiers. Version 1998. *Biomass Bioenergy* 2000;18(1):19-38.
- Siriwardane y col., 2009. Siriwardane R, Tian H, Richards G, Simonyi T, Poston J. Chemical-Looping Combustion of Coal with Metal Oxide Oxygen-carriers. *Energy Fuels* 2009;23:3885-92.
- Teyssié y col., 2011. Teyssié G, Leion H, Schwebel GL, Lyngfelt A, Mattisson T. Influence of lime addition to ilmenite in chemical-looping combustion (CLC) with solid fuels. *Energy Fuels* 2011;25(8):3843-53.
- Thambimuthu y col., 2005. Thambimuthu K, Soltanieh M, Abanades JC. Capture of CO₂. In: Metz B, Davidson O, de Coninck HC, Loos M, Meyer LA, editors. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage, Cambridge. UK: Cambridge University Press; 2005, chapter 3.
- Thomas and Benson, 2005. Thomas DC, Benson SM. Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations– Results from the CO₂ capture project, Oxford, UK: Elsevier; 2005. Vol 1 and 2.
- Toftegaard y col., 2010. Toftegaard MB, Brix J, Jensen PA, Glarborg P, Jensen AD. Oxy-fuel combustion of solid fuels. *Prog Energy Combust Sci* 2010;36:581-625.
- United Nations, 1998. Kyoto protocol to the United Nations framework convention on climate change. United Nations; 1998.
- Wu y col., 2010. Wu J, Shen L, Hao J, Gu H. Chemical looping combustion of coal in a 1 kWth reactor with iron ore as an oxygen carrier. *Proc 1st Int Conf on Chemical Looping*. Lyon, France; 2010.
- Wolf y col., 2001. Wolf J, Anheden M, Yan J. Performance Analysis of Combined Cycles with Chemical-Looping Combustion for CO₂ Capture. In *International Pittsburg Coal Conference*, Newcastle, New South Wales, Australia, Dec 3-7, 2001.

- Yang y col., 2007. Yang J-B, Cai N-S, Li Z-S. Reduction of iron oxide as an oxygen carrier by coal pyrolysis and steam char gasification intermediate products. *Energy Fuels* 2007;21:3360-8.
- Zafar y col., 2007a. Zafar Q, Abad A, Mattisson T, Gevert B, Strand M. Reduction and oxidation kinetics of $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mg-ZrO}_2$ oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. *Chem Eng Sci* 2007;62:6556-67.
- Zafar y col., 2007b. Zafar Q, Abad A, Mattisson T, Gevert B. Reaction kinetics of freeze-granulated $\text{NiO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. *Energy Fuels* 2007;21:610-8.
- Zero Emissions Platform, 2011. European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Units. The Costs of CO_2 Capture, Transport and Storage. 2011.
- Zhao y col., 2008. Zhao H, Liu L, Wang B, Xu D, Jiang L, Zheng C. Sol-gel-derived $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ oxygen carriers for chemical-looping combustion by coal char. *Energy Fuels* 2008;22:898-905.

Apéndice – Artículos

